

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : B01J	A2	(11) International Publication Number: WO 97/04860
		(43) International Publication Date: 13 February 1997 (13.02.97)
<p>(21) International Application Number: PCT/US96/12630</p> <p>(22) International Filing Date: 23 July 1996 (23.07.96)</p> <p>(30) Priority Data: 08/507,552 26 July 1995 (26.07.95) US</p> <p>(71) Applicant: THIOKOL CORPORATION [US/US]; 2475 Washington Boulevard, Ogden, UT 84401 (US).</p> <p>(72) Inventors: HINSHAW, Jerald, C.; 2602 West 1900 North, Ogden, UT 84404 (US). DOLL, Daniel, W.; 1204 East 2950 North, North Ogden, UT 84414 (US). BLAU, Reed, J.; 75 East Main, P.O. Box 476, Richmond, UT 84333 (US). LUND, Gary, K.; 627 South Cherry Creek Road, Malad, ID 83252 (US).</p> <p>(74) Agents: WITT, Evan, R. et al.; Madson & Metcalf, Suite 950, 170 South Main Street, Salt Lake City, UT 84101 (US).</p>		<p>(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, ARIPO patent (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Published <i>Without international search report and to be republished upon receipt of that report.</i></p>
(54) Title: METAL COMPLEXES FOR USE AS GAS GENERANTS		
<p>(57) Abstract</p> <p>Gas generating compositions and methods for their use are provided. Metal complexes are used as gas generating compositions. These complexes are comprised of a metal cation template, a neutral ligand containing hydrogen and nitrogen, and sufficient oxidizing anion to balance the charge of the complex. The complexes are formulated such that when the complex combusts, nitrogen gas and water vapor is produced. Specific examples of such complexes include metal nitrite amine, metal nitrate amine, and metal perchlorate amine complexes, as well as hydrazine complexes. A binder and co-oxidizer can be combined with the metal complexes to improve crush strength of the gas generating compositions and to permit efficient combustion of the binder. Such gas generating compositions are adaptable for use in gas generating devices such as automobile air bags.</p>		

Carri-
W 097/04860

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平11-510779

(43) 公表日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 6 D 5/00		C 0 6 D 5/00	Z
B 0 1 J 7/00		B 0 1 J 7/00	A
B 6 0 R 21/26		B 6 0 R 21/26	
C 0 6 B 41/00		C 0 6 B 41/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)			

(21) 出願番号	特願平9-507900	(71) 出願人	サイオコル・コーポレーション アメリカ合衆国ユタ州84401, オグデン, ワシントン・プールヴァード 2475
(86) (22) 出願日	平成8年(1996) 7月23日	(72) 発明者	ヒンショー, ジェラルド・シー アメリカ合衆国ユタ州84404, オグデン, ウエスト 1900 ノース 2602
(85) 翻訳文提出日	平成10年(1998) 1月26日	(72) 発明者	ドル, ダニエル・ダブリュー アメリカ合衆国ユタ州84414, ノース・オ グデン, イースト 2950 ノース 1204
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 6 / 1 2 6 3 0	(74) 代理人	弁理士 社本 一夫 (外4名)
(87) 国際公開番号	W O 9 7 / 0 4 8 6 0		
(87) 国際公開日	平成9年(1997) 2月13日		
(31) 優先権主張番号	0 8 / 5 0 7 , 5 5 2		
(32) 優先日	1995年7月26日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス発生剤として用いる金属錯体

(57) 【要約】

ガス発生組成物とそれらの使用法が提供される。ガス発生組成物として金属錯体を使用される。これらの錯体は、テンプレートとしての金属カチオン、水素と窒素を含む中性リガンド、及びその錯体の電荷をバランスさせるのに足る十分な酸化性アニオンから成る。この錯体は、それが燃焼すると窒素ガスと水蒸気が生成せしめられるように調合される。このような錯体の具体的な例に金属亜硝酸塩アンミン、金属硝酸塩アンミン及び金属過塩素酸塩アンミンの各錯体、並びに同ヒドラジン錯体がある。バインダー及び共酸化剤を金属錯体と組み合わせることにより、ガス発生組成物の粉砕強さを改良し、かつそのバインダーを効率的に燃焼させることが可能になる。このようなガス発生組成物は、自動車のエアバッグのようなガス発生装置での使用に適合する。

【 特 許 請 求 の 範 囲 】

1 . 次 の :

錯体の燃焼時に窒素ガスと水蒸気とを含むガスの混合物が生成せしめられる、
水素及び窒素を含有する中性リガンドと金属カチオンとの錯体；及び

該金属カチオンの電荷をバランスさせるのに足る十分な酸化性アニオンを含んで成るガス発生組成物。

2 . 錯体が、金属亜硝酸塩アンミン、金属硝酸塩アンミン、金属過塩素酸塩アンミン、金属亜硝酸塩ヒドラジン、金属硝酸塩ヒドラジン、金属過塩素酸塩ヒドラジン及びそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

3 . 錯体が金属亜硝酸塩アンミンである、請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

4 . 錯体が金属硝酸塩アンミンである、請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

5 . 錯体が金属過塩素酸塩アンミンである、請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

6 . 錯体が金属亜硝酸塩ヒドラジンである、請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

7 . 錯体が金属硝酸塩ヒドラジンである、請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

8 . 錯体が金属過塩素酸塩ヒドラジンである、請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

9 . 金属カチオンが遷移金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、半金属カチオン又はランタニド金属カチオンである、請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

1 0 . 金属カチオンがマグネシウム、マンガン、ニッケル、チタン、銅、クロム、亜鉛及び錫より成る群から選ばれる、請求の範囲第 9 項に記載のガス発生組成物。

1 1 . 金属カチオンが遷移金属カチオンである、請求の範囲第1項に記載のガス発生組成物。

1 2 . 遷移金属カチオンがコバルトである、請求の範囲第11項に記載のガス発生組成物。

1 3 . 遷移金属カチオンがロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム及び白金より成る群から選ばれる、請求の範囲第11項に記載のガス発生組成物。

1 4 . 酸化性アニオンが金属カチオンと配位結合されている、請求の範囲第1項に記載のガス発生組成物。

1 5 . 酸化性アニオンが硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、ペルオキシドイオン及びスーパーオキシドイオンより成る群から選ばれる、請求の範囲第1項に記載のガス発生組成物。

1 6 . 無機の酸化性アニオン及び無機の中性リガンドが炭素を含んでいない、請求の範囲第1項に記載のガス発生組成物。

1 7 . 錯体が中性リガンドに加えて少なくとも1種の他の普通のリガンドを含んでいる、請求の範囲第1項に記載のガス発生組成物。

1 8 . 普通のリガンドがアクオ (H_2O)、ヒドロキソ (OH)、ペルヒドロキソ (O_2H)、ペルオキソ (O_2)、カーボナト (CO_2)、カルボニル (CO)、オキサラト (C_2O_2)、ニトロシル (NO)、シアノ (CN)、イソシアナト (NC)、イソチオシアナト (NCS)、チオシアナト (SCN)、アミド (NH_2)、イミド (NH)、スルファト (SO_2)、クロロ (Cl)、フルオロ (F)、ホスファト (PO_2) 及びエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) の各リガンドより成る群から選ばれる、請求の範囲第17項に記載のガス発生組成物。

1 9 . 錯体が酸化性アニオンに加えて普通の対イオンを含んでいる、請求の範囲第1項に記載のガス発生組成物。

2 0 . 普通の対イオンがヒドロキシド (OH^-)、クロリド (Cl^-)、フルオリド (F^-)、シアニド (CN^-)、チオシアネート (SCN^-)、カーボネート (CO_3^{2-})、スルフェート (SO_4^{2-})、ホスフェート (PO_4^{3-})、オキサレート ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)、ボレート (BO_3^{3-}) 及びアンモニウム (NH_4^+) の各対イオンより成る群から選ばれる、請求の範囲第19項に記載のガス発生組成物。

21. 結合した錯体と酸化性アニオンとのガス発生組成物中の濃度が 50 ~ 80 重量%であり、ガス発生組成物が更にバインダーと共酸化剤とを、該バインダーの該ガス発生組成物中の濃度が 0.5 ~ 10 重量%となり、かつ該共酸化剤の該ガス発生組成物中の濃度が 5 ~ 50 重量%となるように含んでいる、請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

22. 共酸化剤を更に含んでいる請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

23. 共酸化剤がアルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタニド金属、又は過塩素酸アンモニウム、塩素酸アンモニウム、アンモニウムペルオキシド、亜硝酸アンモニウム及び硝酸アンモニウムから選ばれる、請求の範囲第 22 項に記載のガス発生組成物。

24. 共酸化剤が金属酸化物、金属水酸化物、金属ペルオキシド、金属酸化物の水和物、金属酸化物・水酸化物、金属含水酸化物、塩基性金属炭酸塩、塩基性金属硝酸塩及びそれらの混合物から選ばれる、請求の範囲第 22 項に記載のガス発生組成物。

25. 共酸化剤が、銅、コバルト、マンガン、タングステン、ビスマス、モリブデン及び鉄の酸化物から選ばれる、請求の範囲第 22 項に記載のガス発生組成物。

26. 共酸化剤が CuO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 CoFe_2O_4 、 Fe_2O_3 、 MoO_3 、 Bi_2MoO_6 及び Bi_2O_3 から選ばれる金属酸化物である、請求の範囲第 22 項に記載のガス発生組成物。

27. 共酸化剤が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Zn}(\text{OH})_2$ から選ばれる金属水酸化物である、請求の範囲第 22 項に記載のガス発生組成物。

28. 共酸化剤が $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から選ばれる金属酸化物の水和物又は金属含水酸化物である、請求の範囲第 22 項に記載のガス発生組成物。

29. 共酸化剤が $\text{CoO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 及び $\text{MnO}(\text{OH})_2$ から選ばれる金属酸化物・水酸化物である、請求の範囲第 22 項に記載のガス発生組成物。

30. 共酸化剤が $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (孔雀石)、 $2\text{Co}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、 CO_2 、 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 及び $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ から選ばれる塩基性金属炭酸塩である、請求の範囲第22項に記載のガス発生組成物。

31. 共酸化剤が $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{CuCo}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から選ばれる塩基性金属硝酸塩である請求の範囲第22項に記載のガス発生組成物。

32. バインダーを更に含んでいる、請求の範囲第1項に記載のガス発生組成物。

33. バインダーが水溶性である、請求の範囲第32項に記載のガス発生組成物。

34. バインダーが天然産のガム、ポリアクリル酸類及びポリアクリルアミド類から選ばれる、請求の範囲第33項に記載のガス発生組成物。

35. バインダーが水溶性でない、請求の範囲第32項に記載のガス発生組成物。

36. バインダーがニトロセルロース、V A A R 及びナイロンから選ばれる、請求の範囲第35項に記載のガス発生組成物。

37. 錯体がヘキサアンミンコバルト(III)・ニトレート $([(\text{NH}_3)_6\text{Co}](\text{NO}_3)_3)$ であり、共酸化剤が銅(II)トリヒドロキシ・ニトレート $(\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3)$ である、請求の範囲第1項に記載のガス発生組成物。

38. 炭素粉末を更に含み、該炭素粉末はガス発生組成物に対して0.1～6重量%存在し、該組成物が炭素粉末を含まない組成物に比較して改良された粉碎強さを示す、請求の範囲第1項に記載のガス発生組成物。

39. 炭素粉末を更に含み、該炭素粉末はガス発生組成物に対して0.3～3

重量 % 存在している、請求の範囲第 1 項に記載のガス発生組成物。

4 0 . 水素及び窒素を含有する中性リガンドと遷移金属カチオン又はアルカリ

土類金属カチオンとの錯体、及び該金属カチオンの電荷をバランスさせるのに足る十分な酸化性アニオンを含むガス発生組成物にして、その組成物の燃焼時に窒素ガスと水蒸気とを含むガスの混合物が生成せしめられるような該ガス発生組成物を燃焼させることから成る、エアバッグの膨張法。

4 1 . 金属錯体の燃焼を熱で開始させる、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

4 2 . 錯体が金属亜硝酸塩アンミン、金属硝酸塩アンミン、金属過塩素酸塩アンミン、金属亜硝酸塩ヒドラジン、金属硝酸塩ヒドラジン、金属過塩素酸塩ヒドラジン及びそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

4 3 . 錯体が金属亜硝酸塩アンミンである、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

4 4 . 錯体が金属硝酸塩アンミンである、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

4 5 . 錯体が金属過塩素酸アンミンである、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

4 6 . 錯体が金属亜硝酸塩ヒドラジンである、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

4 7 . 錯体が金属硝酸塩ヒドラジンである、請求の範囲第 4 0 項にエアバッグの膨張法。

4 8 . 錯体が金属過塩素酸塩ヒドラジンである、請求の範囲第 4 0 項にエアバッグの膨張法。

4 9 . 遷移金属カチオンがコバルトである、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

5 0 . 遷移金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンがマグネシウム、マンガン、ニッケル、チタン、銅、クロム及び亜鉛より成る群から選ばれる、請求の

範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

5 1 . 遷移金属カチオンがロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウム及び白金より成る群から選ばれる、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

5 2 . 酸化性アニオンが金属カチオンと配位結合されている、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

5 3 . 酸化性アニオンが硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、ペルオキシドイオン、スーパーオキシドイオン及びそれらの混合物より成る群から選ばれる、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

5 4 . 無機の酸化性アニオン及び無機の中性リガンドが炭素を含んでいない、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

5 5 . 錯体が中性リガンドに加えて少なくとも 1 種の他の普通のリガンドを含んでいる、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

5 6 . 普通のリガンドがアクオ (H_2O)、ヒドロキソ (OH)、ペルヒドロキソ (O_2H)、ペルオキソ (O_2)、カーボナト (CO_3)、カルボニル (CO)、オキサラト (C_2O_4)、ニトロシル (NO)、シアノ (CN)、イソシアナト (NC)、イソチオシアナト (NCS)、チオシアナト (SCN)、アミド (NH_2)、イミド (NH)、スルファト (SO_4)、クロロ (Cl)、フルオロ (F)、ホスファト (PO_4) 及びエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) の各リガンドより成る群から選ばれる、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

5 7 . 錯体が酸化性アニオンに加えて普通の対イオンを含んでいる、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

5 8 . 普通の対イオンが、ヒドロキシド (OH^-)、クロリド (Cl^-)、フルオリド (F^-)、シアニド (CN^-)、チオシアネート (SCN^-)、カーボネート (CO_3^{2-})、スルフェート (SO_4^{2-})、ホスフェート (PO_4^{3-})、オキサレート ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)、ボレート (BO_3^{3-}) 及びアンモニウム (NH_4^+) の各対イオンより成る群から選ばれる、請求の範囲第 5 7 項に記載のエアバッグの膨張

法。

59. 結合した錯体と酸化性アニオンとのガス発生組成物中の濃度が 50 ~ 80 重量%であり、ガス発生組成物が更にバインダーと共酸化剤とを、該バインダーの該ガス発生組成物中の濃度が 0.5 ~ 10 重量%となり、かつ該共酸化剤の該ガス発生組成物中の濃度が 5 ~ 50 重量%となるように含んでいる、請求の範

囲第 40 項に記載のエアバッグの膨張法。

60. 燃焼されるガス発生組成物が共酸化剤を更に含んでいる、請求の範囲第 40 項に記載のエアバッグの膨張法。

61. 共酸化剤がアルカリ金属、アルカリ土類金属、又は過塩素酸アンモニウム、塩素酸アンモニウム、アンモニウムペルオキシド及び硝酸アンモニウムから選ばれる、請求の範囲第 60 項に記載のエアバッグの膨張法。

62. 共酸化剤が金属酸化物、金属水酸化物、金属ペルオキシド、金属酸化物の水和物、金属酸化物・水酸化物、金属含水酸化物、塩基性金属炭酸塩、塩基性金属硝酸塩及びそれらの混合物から選ばれる、請求の範囲第 60 項に記載のエアバッグの膨張法。

63. 共酸化剤が銅、コバルト、マンガン、タングステン、ビスマス、モリブデン及び鉄の酸化物から選ばれる、請求の範囲第 60 項に記載のエアバッグの膨張法。

64. 共酸化剤が CuO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 CoFe_2O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Bi_2MoO_6 及び Bi_2O_3 から選ばれる金属酸化物である、請求の範囲第 60 項に記載のエアバッグの膨張法。

65. 共酸化剤が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 及び $\text{Zn}(\text{OH})_2$ から選ばれる金属水酸化物である、請求の範囲第 60 項に記載のエアバッグの膨張法。

66. 共酸化剤が $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から選ばれる金属酸化物の水和物又は金属含水酸化物である、請求の範囲第 60 項に記載のエアバッグの膨張法。

67. 共酸化剤が $\text{CoO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 及び $\text{MnO}(\text{OH})$

OH), から選ばれる金属酸化物・水酸化物である、請求の範囲第60項に記載のエアバッグの膨張法。

68. 共酸化剤が $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (孔雀石)、 $2\text{Co}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Co_3O_4 、 Fe_3O_4 、 $(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_2$ 、 $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{CO}_3)_2]$ 、 $3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{Zn}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_2\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{O}$ 、 (H_2O) 、及び $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ から選ばれる塩基性金属炭酸塩である、請求の範囲第60項に記載のエアバッグの膨張法。

69. 共酸化剤が $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{CuCo}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{O}$ 、 $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から選ばれる塩基性金属硝酸塩である、請求の範囲第60項に記載のエアバッグの膨張法。

70. 燃焼されるガス発生組成物がバインダーを更に含んでいる、請求の範囲第40項に記載のエアバッグの膨張法。

71. バインダーが水溶性である、請求の範囲第70項に記載のエアバッグの膨張法。

72. バインダーが天然産のガム、ポリアクリル酸類及びポリアクリルアミド類から選ばれる、請求の範囲第71項に記載のエアバッグの膨張法。

73. バインダーが水溶性でない、請求の範囲第70項に記載のエアバッグの膨張法。

74. バインダーがニトロセルロース、V A A R 及びナイロンから選ばれる、請求の範囲第73項に記載のエアバッグの膨張法。

75. 錯体がヘキサアンミンコバルト(III)・ニトレート $([(\text{NH}_3)_6\text{Co}](\text{NO}_3)_3)$ であり、共酸化剤が銅(II)トリヒドロキシ・ニトレート $(\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3)$ である、請求の範囲第40項に記載のエアバッグの膨張法。

7 6 . ガス発生組成物に対して 0 . 1 ~ 6 重量% 存在する炭素粉末を更に含み、該組成物が炭素粉末を含まない組成物に比較して改良された粉碎強さを示す、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

7 7 . ガス発生組成物に対して 0 . 3 ~ 3 重量% 存在する炭素粉末を更に含んでいる、請求の範囲第 4 0 項に記載のエアバッグの膨張法。

7 8 . 次の：

錯体の燃焼時に窒素ガスと水蒸気とを含むガスの混合物が生成せしめられる、水素及び窒素を含有する中性リガンドと遷移金属カチオン又はアルカリ土類金属

カチオンとの錯体；

該金属カチオンの電荷をバランスさせるのに足る十分な酸化性アニオンを含んで成るガス発生組成物；並びに

該組成物の燃焼を開始させる手段を含んで成るガス発生装置。

7 9 . 燃焼開始手段が異なる点火剤組成物の混合物から成る点火剤組成物を含んでいる、請求の範囲第 7 8 項に記載のガス発生装置。

8 0 . 燃焼開始手段が $Mg / Sr (NO_3)_2$ / ナイロン混合物と B / KNO_3 とを含んで成る点火剤組成物を含んでいる、請求の範囲第 7 8 項に記載のガス発生装置。

8 1 . 次の：

折り畳まれた膨張性のエアバッグ；

該エアバッグに連結された、該エアバッグを膨張させるためのガス発生装置にして、次の：

錯体の燃焼時に窒素ガスと水蒸気とを含むガスの混合物が生成せしめられる、水素及び窒素を含有する中性リガンドと遷移金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンとの錯体；

該金属カチオンの電荷をバランスさせるのに足る十分な酸化性アニオンを含んで成るガス発生組成物；並びに

該ガス発生組成物を点火させるための手段

を含んでいる該ガス発生装置

を含んで成る自動車のエアバッグシステム。

82. 次の：

折り畳まれた膨張性のエアバッグ；

該エアバッグに連結された、該エアバッグを膨張させるためのガス発生装置にして、次の：

錯体の燃焼時に窒素ガスと水蒸気とを含むガスの混合物が生成せしめられる、水素及び窒素を含有する中性リガンドと遷移金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンとの錯体；

該金属カチオンの電荷をバランスさせるのに足る十分な酸化性アニオンを含んで成るガス発生組成物；並びに

該ガス発生組成物を点火させるための手段
を含んでいる該ガス発生装置

を含んで成るエアバッグシステムを備える補助束縛システムを含んでいる車両。

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

ガス発生剤として用いる金属錯体発 明 の 分 野

本発明は、燃焼してガスを発生する能力のある遷移金属もしくはアルカリ土類金属の錯体に関する。さらに詳しくは、本発明は急速に酸化されて有意量の気体、特に水蒸気および窒素を生成する、かかる錯体を提供することに関する。

発 明 の 背 景

ガス発生化学組成物は多くの異なる方面で有用である。かかる組成物の重要な用途の一つは、“エアバッグ”の作動である。エアバッグは、殆どではないにしても、多くの新しい自動車がこのような装置を装備している事から認識されて来ている。事実、多くの新しい自動車はその運転者と乗員を保護するために複数のエアバッグを装備している。

自動車エアバッグの関係では、何分の一秒の間にその装置を膨脹させるのに十分なガスが発生されなければならない。車が事故で衝突した時刻と、運転者が、さもなければ、ハンドルに突っ込むであろう時刻との間にエアバッグが完全に膨脹しなければならない。従って、殆ど瞬間的なガスの発生が要求される。

この他に、満足されなければならない多くの重要な設計規準がある。自動車製造業者および他の業者は、詳細な仕様に適合されなければならない必須規準を提示している。これらの重要な設計規準に適合するガス発生組成物を製造することは、極めて困難な課題である。これらの仕様は、ガス発生組成物が所要の速度でガスを発生することを要求している。その仕様は、また、有毒もしくは有害なガスまたは固体の発生に厳格な限度を設定している。制限されるガスの例は一酸化炭素、二酸化炭素、 NO 、 SO 、および硫化水素である。

そのガスは、車の乗員が、膨脹したエアバッグに押し付けられた時に火傷をしないように、十分且つ合理的に低い温度で発生しなければならない。生成したガスが熱過ぎると、その自動車の乗員が展開したばかりのエアバッグに押し付けられた時に火傷をする可能性がある。従って、ガス発生剤とエアバッグの構造を組み合わせて、自動車の乗員を過剰の熱から隔てる必要がある。このガス発生剤は十分な燃焼速度を維持する一方で、この全てが要求される。

もう一つの関連の重要な設計規準は、ガス発生剤組成物が限られた量の微粒子物質しか生成しないことである。微粒子物質は、補助束縛システムの操作を阻害し、吸入の危険があり、皮膚や眼を刺激し、またその安全装置の操作後に処理しなければならない危険な固体廃棄物になる可能性がある。受容できる代替物がないので、刺激性微粒子の生成は、望ましくはないが、現在用いられているアジ化ナトリウム系材料の我慢されている面である。

たとえ生成するとしても、限られた量の微粒子しか生成しないことに加えて、そのような微粒子の塊は少くとも容易に濾取できることが望ましい。例えば、その組成物は濾取できる固体のスラグを生成することが望ましい。若しその反応生成物が濾取できる物質を生成するなら、その固体は濾取されて、周囲の環境に逃げるのを防ぐことができる。

有機および無機の材料の両方が可能性のあるガス発生剤として提案されている。このようなガス発生剤組成物は、十分大きい速度で反応して何分の一秒かで大量のガスを生成する酸化剤と燃料を含んでいる。

現在、アジ化ナトリウムが最も広く用いられ、そして一般に認められているガス発生材料である。アジ化ナトリウムは名目上は工業的仕様と指針に合致している。それにも拘らず、アジ化ナトリウムは多くの取り除くことのできない問題点を抱えている。アジ化ナトリウムは、その毒性レベルがラットの経口投与で測定したLD₅₀で、45 mg / kg 程度であるから、出発原料として非常に毒性がある。アジ化ナトリウムを定期的に取り扱っている作業者は激しい頭痛、息ぎれ、痙攣、その他の症状など、様々の健康上の問題を経験している。

さらに、補助の酸化剤に何が用いられたとしても、アジ化ナトリウム・ガス発生剤からの燃焼生成物は、酸化ナトリウムもしくは水酸化ナトリウムのようなアルカリ性の反応生成物を含んでいる。アジ化ナトリウム用の酸化剤として二硫化モリブデンまたは硫黄が用いられている。しかし、このような酸化剤を用いると、硫化水素ガスのような毒性のある生成物と酸化ナトリウムおよび硫化ソーダのような腐食性の物質が生成する。救急作業者と自動車の乗員は、アジ化ナトリウム系ガス発生剤の作動によって生成する硫化水素ガスと腐食性粉末の両方について苦痛を訴えている。

使用しなかったガス膨脹型の補助束縛システム、例えば解体車両中の自動車用エアバッグの廃棄との関連で、問題が大きくなることも予想される。そのような補助束縛システム中に残っているアジ化ナトリウムは、解体車両からしみ出て、水の汚染源もしくは毒性廃棄物になる可能性がある。実際、アジ化ナトリウムは、捨てた後で蓄電池の酸と接触すると、爆発性の重金属アジ化物もしくはヒドラゾ酸を生成することに関心を示した人もいる。

アジ化ナトリウム系ガス発生剤がエアバッグ膨脹用に最も普通に用いられているが、そのような組成物はかなり欠点を有しているので、多くの代替のガス発生剤組成物がアジ化ナトリウムを置き換えるために提案された。しかし、提案されたアジ化ナトリウム代替物の大半は、上に提示した選択規準の全てに十分に対応することができなかった。

かくして、自動車の補助束縛システムに用いるためのガス発生組成物を選別する多くの重要な規準が存在することが理解されるであろう。例えば、毒性のない出発材料を選ぶことが重要である。同時に、その燃焼生成物は毒性または有害であってはならない。これを考慮して、工業的規準は、補助束縛システムの作動で生成する各種ガスおよび微粒子の許容量を限定している。

それ故に、現存する技術で確認されている問題点を克服して、大量のガスを発生する能力のある組成物を提供することは、この技術分野で意味のある進歩であろう。実質的に無毒の出発材料を基剤し、そして実質的に無毒の反応生成物を生成するガス発生組成物を提供することは更なる進歩であろう。極く限られた量の毒性若しくは刺激性の微粒状破片と、限られた望ましくないガス状生成物しか生成させないガス発生組成物を提供することは、この技術分野でのもう一つの進歩であろう。また、反応時に容易に濾取できる固体スラグを生成するガス発生組成物を提供することも進歩であろう。

かかる組成物とそれらの利用法が本明細書に開示され、かつ特許請求されている。

発明の要約

本発明は、ガス発生組成物としての遷移金属もしくはアルカリ土類金属の錯体の利用に関する。これらの錯体は、金属カチオン、および水素と窒素を含む中性

配位子 (ligand) を含んでなる。一種またはそれ以上の酸化性のアニオンが、その錯体の電荷とバランスをとるために用意される。用いられる典型的な酸化性アニオンの例は、硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、ペルオキシドイオン、スーパーオキシド (superoxide) イオンである。幾つかの場合では、酸化性アニオンは金属カチオン配位錯体の一部である。これらの錯体は、それが燃焼した時窒素ガスと水蒸気の混合物が生成するように調合されている。このガス発生組成物の粉碎強さ (crush strength) および他の機械的性質を向上させるためにバインダーが用意される。共酸化剤も、主としてこのバインダーの効率的な燃焼を可能にするために用意される。重要なのは、望ましくないガスや微粒子の生成を実質的に減少させ、もしくは排除することである。

本発明で用いられる錯体の具体的な例は、金属亜硝酸塩アンミン、金属硝酸塩アンミン、金属過塩素酸塩アンミン、金属亜硝酸塩ヒドラジン、金属硝酸塩ヒドラジン、金属過塩素酸塩ヒドラジンおよびそれらの混合物である。本発明の範囲に含まれる錯体は迅速に燃焼もしくは分解して有意量のガスを生成する。

この錯体の中に組込まれる金属は、アンミンもしくはヒドラジン錯体を形成する能力のある遷移金属、アルカリ土類金属、半金属 (metalloid) もしくはランタニド金属である。現在推奨される金属はコバルトである。また、本発明での望ましい性質を有する錯体を生成する他の金属は、例えばマグネシウム、マンガン、ニッケル、チタン、銅、クロム、亜鉛およびスズである。その他の使用できる金属の例は、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、パラジウムおよび白金である。これらの金属は、主としてコストに対する考慮から、上述の金属のようには推奨されない。

遷移金属カチオンもしくはアルカリ土類金属カチオンは、配位錯体の中心でテンプレートとして作用する。上述のように、この錯体は水素と窒素を含む中性配位子を含んでいる。通常、推奨される中性配位子は NH_3 および N_2H_4 である。一つまたはそれ以上の酸化性アニオンも金属カチオンと配位結合される。本発明の範囲に含まれる金属錯体の例は、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (テトラアンミン銅(II)硝酸塩)、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ (トリニトロトリアンミン・コバルト(III))、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3$ (ヘキサアンミン・コバルト(III)過塩素酸

塩)、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ (ヘキサアンミン・コバルト(III)硝酸塩)、 $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NO}_3)_2$ (トリス・ヒドラジン亜鉛硝酸塩)、 $\text{Mg}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{ClO}_4)_2$ (ビス・ヒドラジンマグネシウム過塩素酸塩) および $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2\text{NH}_2)_2$ (ビス・ヒドラジン白金(II)亜硝酸塩) である。

この中性配位子に加えて、普通の配位子 (common ligand) を含んでいる金属錯体を含むことは本発明の範囲に含まれる。二三の典型的な普通の配位子は、アquo (H_2O)、ヒドロキソ (OH)、カルボナート (CO_3)、オキサラト (C_2O_4)、シアノ (CN)、イソシアナト (NC)、クロロ (Cl)、フルオロ (F) およびこれらに類する配位子である。本発明の範囲内の金属錯体は、その錯体の電荷をバランスさせるのを助けるために、酸化性アニオンに加えて普通の対イオンを含むことも予定されている。二三の代表的な普通の対イオン (common counter ion) に含まれるのは、ヒドロキシド (OH^-)、クロリド (Cl^-)、フルオリド (F^-)、シアニド (CN^-)、カーボネート (CO_3^{2-})、ホスフェート (PO_4^{3-})、オキサレート ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)、ボレート (BO_3^{3-})、アンモニウム (NH_4^+) およびこれらに類するイオンである。

上述の中性配位子と酸化性アニオンを含む金属錯体は迅速に燃焼して有意量のガスを生成することが観測される。燃焼は、熱を加えるか、または常用の点火装置を使用して開始される。

本発明はの詳細な説明

上に考察したように、本発明は遷移金属もしくはアルカリ土類金属の錯体を含むガス発生剤組成物に関する。これらの錯体は、金属カチオンテンプレートおよび水素と窒素を含む中性配位子を含んでなる。その錯体の電荷をバランスさせるために、一つまたはそれ以上の酸化性のアニオンが用意される。幾つかの場合では、酸化性アニオンは金属カチオンを有する配位錯体の一部である。用いられる典型的な酸化性アニオンの例は、硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、ペルオキシドイオン、スーパーオキシドイオンである。ガス発生剤組成物の粉碎強さおよび他の機械的性質を向上させるためにバインダーもしくはバインダー混合物が併用される。共酸化剤も、主としてこのバインダーの効率的な燃焼を可能にするために用意される。

中性の配位子に加えて少くとも一種の普通の配位子を含んでいる金属錯体も本発明の範囲に含まれる。本明細書で用いられる、普通の配位子という用語は、金属カチオンを有する配位錯体を調製ために無機化学者により用いられる良く知られた配位子のことである。この普通の配位子は多原子イオンもしくは分子であるのが望ましいが、ハロゲンイオンのような幾つかの単原子イオンも用いられる。本発明の範囲に含まれる普通の配位子の例は、アクオ (H_2O)、ペルヒドロキソ (O_2H)、ペルオキソ (O_2)、カーボナト (CO_3)、オキサラト (C_2O_4)、カルボニル (CO)、ニトロシル (NO)、シアノ (CN)、イソシアナト (NC)、イソチオシアナト (NCS)、チオシアナト (SCN)、クロロ (Cl)、フルオロ (F)、アミド (NH_2)、イミド (NH)、スルファト (SO_4)、ホスファト (PO_4)、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) およびこれらに類する配位子である。本明細書に引用参照されている、エフ・アルバート・コットン (F. Albert Cotton) およびジェオフレイ・ウィルキンソン (Geoffrey Wilkinson) 著、先端無機化学 (Advanced Inorganic Chemistry)、第 2 版、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ出版 (John Wiley & Sons)、139 - 142 頁、1966 年、およびジェイムス・イー・フューイー (James E. Huheey) 著、無機化学 (Inorganic Chemistry)、第 3 版、ハーパー・アンド・ロー出版 (Harper & Row)、A - 97 ~ A - 107 頁、1983 年を参照されたい。この技術分野の習熟者は、本発明の範囲内で、中性配位子と上に列記されていない他の配位子を含めて適切な金属錯体が合成できることを認めるであろう。

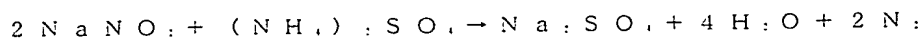
幾つかの場合には、この錯体は、その電荷をバランスさせるのを助けるために酸化性アニオンの他に普通の対イオンを含んでいてもよい。本明細書で用いられる、普通の対イオンという用語は、無機化学者により対イオンとして用いられる良く知られたアニオンおよびカチオンのことである。本発明の範囲に含まれる普通の対イオンの例は、ヒドロキシド (OH^-)、クロリド (Cl^-)、フルオリド (F^-)、シアニド (CN^-)、チオシアネート (SCN^-)、カーボネート (CO_3^{2-})、スルフェート (SO_4^{2-})、ホスフェート (PO_4^{3-})、オキサレート ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)、ボレート (BO_3^{3-})、アンモニウム (NH_4^+) およびこれらに類するイオンである。本明細書に引用参照されている、ウィッテン・ケー・ダブ

リユー、(Whitten, K. W.) およびゲイリー、ケー、デー、(Gailey K.D.) 著、一般化学 (General Chemistry)、サウンダース カレッジ出版 (Saunders College Publishing)、167頁、1981年、およびジェイムス イー、フューイー、無機化学、第3版、ハーバー アンド ロー出版、A-97~A-103頁、1983年を参照されたい。

このガス発生剤成分は、その組成物が燃焼した時、窒素ガスと水蒸気が生成するように調合されている。場合により、バインダー、共酸化剤、普通の配位子または酸化性アニオンが炭素を含んでいると、少量の二酸化炭素もしくは一酸化炭素が生成する。このガス発生剤組成物中の総炭素はCOガスの過剰な生成を防ぐために注意深く制御される。このガス発生剤の燃焼は、そのような材料を自動車エアバッグおよび他の類似の装置中でガス発生組成物として利用する資格を得るのに十分な速度で進む。重要なのは、望ましくないガスや微粒子の生成を実質的に減少させ、もしくは排除することである。

本発明の範囲に入る錯体は、金属硝酸塩アンミン、金属亜硝酸塩アンミン、金属過塩素酸塩アンミン、金属亜硝酸塩ヒドラジン、金属硝酸塩ヒドラジン、金属過塩素酸塩ヒドラジンおよびそれらの混合物である。金属アンミン錯体は、配位性リガンドとしてのアンモニアを含む配位錯体と定義される。このアンミン錯体は、その錯体中に一つまたはそれ以上の亜硝酸イオン (NO_2^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、塩素酸イオン (ClO_4^-)、過塩素酸イオン (ClO_3^-)、ペルオキシドイオン (O_2^{2-}) およびスーパーオキシドイオン ($\text{O}_2^{\cdot -}$) またはそれらの混合物のような酸化性アニオンも含んでいる。本発明はまた、対応する酸化性アニオンを含む類似の金属ヒドラジン錯体にも関する。

亜硝酸塩基およびアンモニア基を含む錯体の燃焼中に、亜硝酸基とアンモニア基はジアゾ化反応を起こすことが予想される。この反応は、例えば次に示される亜硝酸ナトリウムと硫酸アンモニウムの反応に似ている：



亜硝酸ナトリウムと硫酸アンモニウムの組み合わせのような組成物はガス発生物質としての有用性は殆どない。これらの材料は、複分解反応を起して不安定な亜硝酸アンモニウムを生成することが観測されている。さらに、大半の簡単な亜硝酸

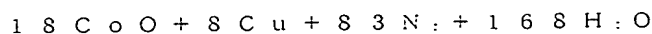
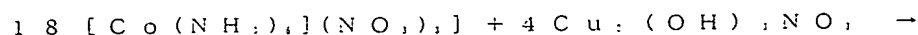
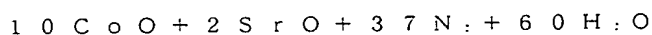
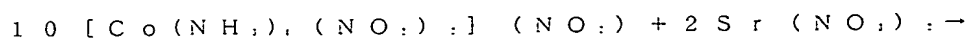
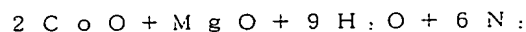
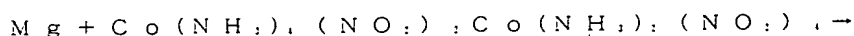
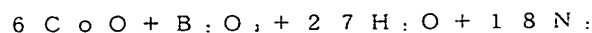
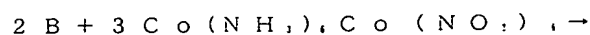
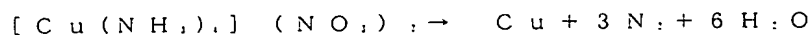
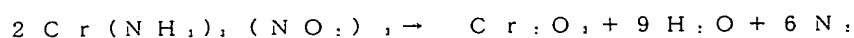
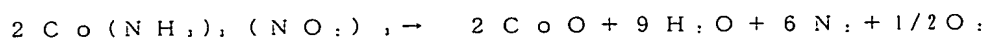
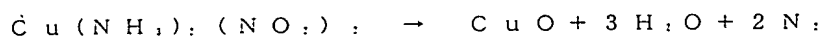
酸塩は安定性が限られている。

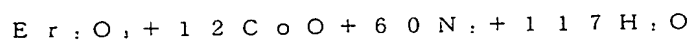
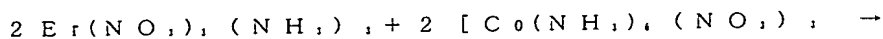
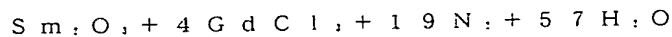
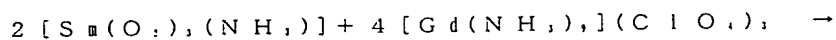
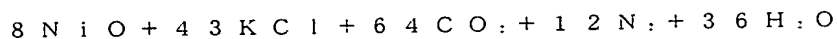
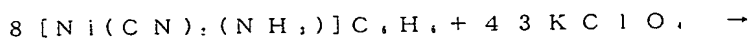
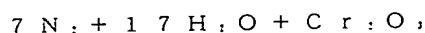
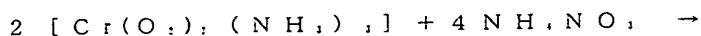
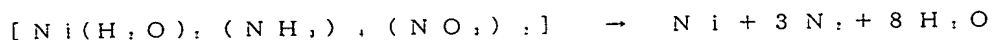
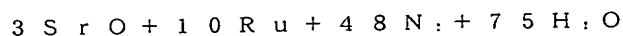
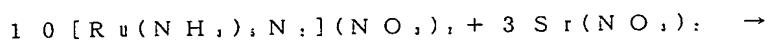
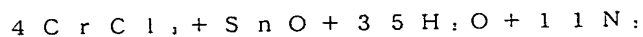
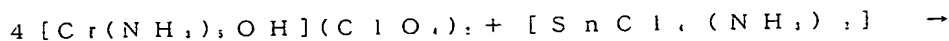
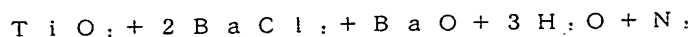
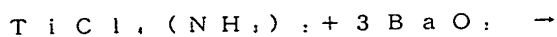
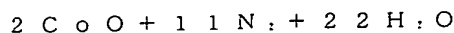
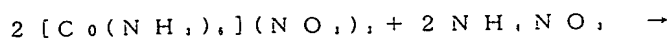
対照的に、本発明で用いられる金属錯体は安定で、特定の例では上に示したタイプの反応を行う能力を有している。本発明の錯体も希望量の水蒸気および窒素のような無毒性の気体を含む反応生成物を生成する。加えて、安定な金属もしくは金属酸化物スラグを生成する。かくして、本発明の組成物は既存のアジ化ナトリウム系ガス発生組成物の限界の幾つかを回避している。

本明細書に説明した錯体を形成し得る遷移金属、アルカリ土類金属、半金属もしくはランタニド金属はいずれも、これらガス発生組成物に利用できる潜在的候補である。しかし、コスト、反応性、熱安定性および毒性を考慮すれば、最も推奨される金属のグループは制約される。

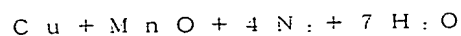
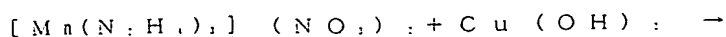
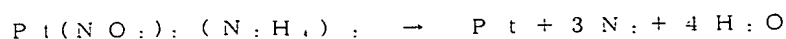
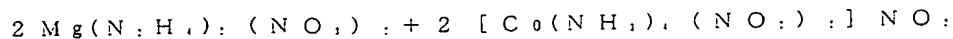
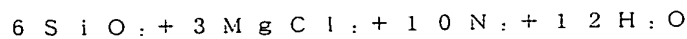
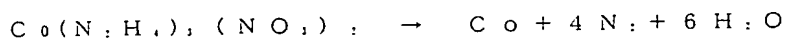
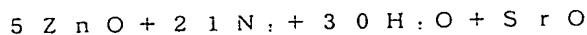
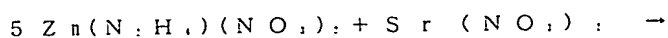
通常推奨される金属はコバルトである。コバルトは安定な錯体であり、比較的安価である。さらに、コバルト錯体の燃焼時の反応生成物は比較的毒性が低い。その他の推奨される金属に含まれるのはマグネシウム、マンガン、銅、亜鉛およびスズである。余り推奨されないが、使用可能な金属はニッケル、チタン、クロム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよび白金である。

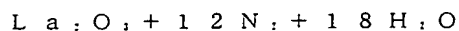
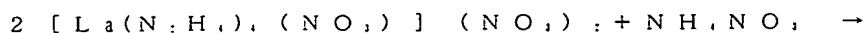
本発明の範囲に入るアンミン錯体、およびその関連する気体発生分解反応の代表的な例は以下の通りである：





本発明の範囲に含まれるヒドラジン錯体、および関連する気体発生反応の代表的な例は、以下の通りである：





本発明の錯体は比較的安定である一方で、燃焼反応を開始するのも簡単である。例えば、この錯体を電熱線と接触させると、迅速な気体生成燃焼反応が観測される。同様に、常用の点火装置を用いて反応を開始することも可能である。点火装置の一つのタイプは、一定量の B/KNO_3 のか粒もしくはペレットを含み、それが点火され、そして続いて本発明の組成物に点火する能力を有する。もう一つの点火装置は $Mg/Sr(NO_3)_2$ / ナイロンか粒を含んでいる。

上に定義した錯体の多くは、“化学量論的”に分解をすることに留意することも重要である。即ち、これら錯体は、任意の他の材料と反応することなく分解して、大量の窒素と水および金属または金属酸化物を生成する。しかし、ある種の錯体では、完全且つ有効な反応を保証するために、燃料または酸化剤をこの錯体に添加するのが望ましい。このような燃料は、例えば珪素、マグネシウム、アルミニウム、珪素またはアルミニウムの水素化物、炭素、ケイ素、チタン、ジルコニウムおよび常用の有機バインダーのような他の類似の常用の燃料である。酸化性の種は、硝酸塩、亜硝酸塩、塩素酸塩、過塩素酸塩、過酸化物および他の類似の酸化性材料である。かくして、化学量論的分解はその組成物および反応の単純さのために魅力的であるが、化学量論的分解が可能でない錯体でも使用することができる。

上述のように、硝酸塩および過塩素酸塩錯体も本発明の範囲内に入る。かかる硝酸塩錯体の代表的な例は： $Co(NH_3)_6(NO_3)_3$ 、 $Cu(NH_3)_6(NO_3)_3$ 、 $[Co(NH_3)_5(NO_3)](NO_3)_2$ 、 $[Co(NH_3)_4(NO_3)](NO_3)_3$ 、 $[Co(NH_3)_4(H_2O)](NO_3)_3$ である。本発明の範囲内に入る過塩素酸塩錯体の代表的な例は、 $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$ 、 $[Co(NH_3)_5(NO_3)]ClO_4$ 、 $[Mg(NH_3)_6](ClO_4)_2$ である。

本発明の金属亜硝酸塩もしくは硝酸塩アンミン錯体の合成は文献に記載されている。特に、参照されるのはハーゲル (Hagel) 達の“コバルト(III)のトリアミン類. 1. トリニトロトリアンミンコバルト(III)の幾何異性体” 9 Inorganic Chemistry (無機化学), 1496 (1970年, 6月)

；ジー・パス (G. Pass) およびエイチ・サットクリフエ (H. Sutcliffe) の 実用無機化学 (Practical Inorganic Chemistry)、第2版、チャップマン アンド ハル 出版 (Chapman & Hall)、ニューヨーク (New York)、1974年；シバタ (Shibata) 達の“出発材料としてカリウム・トリカーボナトコバルタート(III)を用いる、ニトロアンミン・およびシアノアンミン・コバルト(III)錯体の合成” 3 Inorganic Chemistry 1573 (1964年、11月)；ウィーグハルト (Wieghardt) の“ μ -カルボキシラトジ- μ -ヒドロキソ・ビス [トリアンミンコバルト(III)] 錯体” 23 Inorganic Synthesis (無機化学合成) 23 (1985)；レイング (Laing) の“mer-およびfac-[Co(NH₃)₃NO₂]₃: Do They exist?” 62 J. Chem. Educ., 707 (1985)；シーベルト (Siebert) の“トリニトロトリアンミンコバルト(III)の異性体”、441 無機一般化学誌 (Z. Anorg. Allg. Chem.)、47 (1978)であり、これらは全て本明細書で引用参照されることによってここに含まれているものとする。遷移金属過塩素酸塩アンミン錯体は同様の方法で合成される。上述のように、本発明のアンミン錯体は一般に安定で、そしてガス発生配合物の調製に使用するのに十分安定で、安全である。

金属過塩素酸塩、硝酸塩および亜硝酸塩ヒドラジン錯体の合成も文献に記載されている。特に引用されるのは、パティル (Patil) 達の“金属ヒドラジン硝酸塩、アジドおよび過塩素酸塩錯体の合成と特性化”、12 無機化学および金属有機化学における合成と反応性、383 (1982)；クルイチニコフ (Klyichnikov) 達の、“数種のパラジウムのヒドラジン化合物の合成” 13 ロシア無機化学会誌 (Russian Journal Inorganic Chemistry)、416 (1968)；クルイチニコフ達の“白金およびパラジウムの単核ヒドラジン錯体の複核錯体への変換” 36 ウクライナ化学雑誌 (Ukr. Khim. Zh.)、687 (1970)である。

説明したこれら錯体はガス発生装置に使用するのに有用なか粒もしくはペレットに加工できる。このような装置には自動車用エアバッグ補助束縛システムが含まれる。このようなガス発生組成物は、上に説明した量の錯体、および望ましく

はバインダーおよび共・酸化剤を含んでなる。これら組成物は、その分解もしくは燃焼によって、ガス、基本的には窒素と水蒸気から成るガス混合物を生成する。このガス発生装置は、電熱線もしくは点火装置のようなその組成物の燃焼を開始する手段も含んでいるであろう。自動車用エアバッグシステムの場合、その系は、上に説明した組成物；しばませてある、膨張するエアバッグ；およびそのエアバッグシステム内部で該ガス発生組成物に点火する装置を含んでいる。自動車用エアバッグシステムはこの技術分野で良く知られている。

本発明のガス発生組成物中で用いられる代表的なバインダーは、ラクトース、ホウ酸、ケイ酸マグネシウムを含むケイ酸塩、ポリプロピレンカーボネート、ポリエチレングリコール、ガーガム (guar gum)、アラビアゴムのような天然起源のゴム [このようなゴムについての詳細な考察は、本明細書に引用参照されているシー・エル・マンテル (C. L. Mantell) 著、水溶性ゴム (The Water-Soluble Gums)、ラインホルド出版 (Reinhold Publishing Corp.)、1947年に説明されている] 修飾セルロースおよび澱粉、ポリアクリル酸、ニトロセルロース、ポリアクリルアミド、ナイロンを含めてポリアミド類、およびその他の常用の高分子バインダーを含む、推進薬、火工および爆薬組成物中で通常用いられているバインダーであるが、これらに限定はされない。このようなバインダーは機械的性質を改善し、または大きい粉碎強さを提供する。水と混ざらないバインダーも本発明で用いられるが、通常、水溶性バインダーを使用することが推奨される。このバインダー濃度はガス発生組成物の 0.5 から 12 重量% の範囲であるのが望ましく、そして 2% から 8 重量% であるのがより望ましい。

本出願者達は、ガス発生組成物にカーボンブラックもしくは活性炭素のようなカーボンを添加すると、恐らく、それがバインダーを強化し、そして微小な複合体が生成することにより、バインダー作用が有意に改善されることを見いだした。本発明の範囲内の組成物にカーボンブラックを添加すると、粉碎強さが 50% から 150% 向上することが観測された。粉碎強さが増加すると飛翔再現性が高まる。このカーボン濃度はガス発生組成物の 0.1% から 6 重量% の範囲であるのが望ましく、そして 0.3% から 3 重量% であるのがより望ましい。

この共・酸化剤は、例えば $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4ClO_4 、 KNO_3 および

(NH_4) $_2\text{Co}(\text{NO}_3)_6$ を含めて、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタニド金属、若しくは過塩素酸アンモニウム、塩素酸塩、過酸化物、亜硝酸塩および硝酸塩のような常用の酸化剤である。

この共・酸化剤は、本明細書に引用参照されている米国特許第 5,439,537 号明細書（“ガス発生剤として用いるテルミット組成物”という名称で、1995 年 8 月 8 日発行）に記載されている酸化剤を含む金属酸化物、金属水酸化物、金属過酸化物、金属酸化物・水和物、金属酸化物・水酸化物、金属含水酸化物およびそれらの混合物のような金属を含む酸化剤でもよい。金属酸化物の例は、とりわけ CuO 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 、 CoFe_2O_4 、 Fe_2O_3 、 MoO_3 、 Bi_2MoO_6 および Bi_2O_3 などの、銅、コバルト、マンガン、タングステン、ビスマス、モリブデンおよび鉄の酸化物である。金属水酸化物の例は、とりわけ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ および $\text{Zn}(\text{OH})_2$ である。金属酸化物・水和物および金属含水酸化物の例は、とりわけ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ である。金属酸化物・水酸化物の例は、とりわけ $\text{CoO}(\text{OH})$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})$ および $\text{MnO}(\text{OH})_2$ である。

この共・酸化剤は本明細書に引用参照されている米国特許第 5,429,691 号明細書（“ガス発生剤として用いるテルミット組成物”という名称）に記載されている酸化剤を含む、金属炭酸塩水酸化物、金属炭酸塩・酸化物、金属炭酸塩水酸化物・酸化物および水和物並びにそれらの混合物のような塩基性金属炭酸塩、および金属水酸化物硝酸塩、金属硝酸塩・酸化物および水和物およびそれらの混合物のような塩基性金属硝酸塩であってもよい。

下の表 1 に、本発明の組成物中で、共・酸化剤として機能し得る代表的な塩基性金属炭酸塩の例を列記する。

表 1

塩基性金属炭酸塩

$\text{Cu}(\text{CO}_3)_{1-x} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_{2x}$ 、
 例えば、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (マラカイト) ;
 $\text{Co}(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$ 、
 例えば、 $2\text{Co}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Co}_x\text{Fe}_y(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 、
 例えば、 $\text{Co}_{0.69}\text{Fe}_{0.34}(\text{CO}_3)_{0.2}(\text{OH})_2$;
 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$ 、例えば $\text{Zn}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$;
 $\text{Bi}_a\text{Mg}_b(\text{CO}_3)_c(\text{OH})_d$ 、
 例えば、 $\text{Bi}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4$;
 $\text{Fe}(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$ 、例えば $\text{Fe}(\text{CO}_3)_{0.12}(\text{OH})_{2.76}$;
 $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_x(\text{CO}_3)_{1-y}(\text{OH})_{2y}$ 、
 例えば、 $\text{Cu}_{1.54}\text{Zn}_{0.46}\text{CO}_3(\text{OH})_2$;
 $\text{Co}_y\text{Cu}_{2-y}(\text{CO}_3)_{1-x}(\text{OH})_{2x}$ 、
 例えば、 $\text{Co}_{0.49}\text{Cu}_{0.51}(\text{CO}_3)_{0.49}(\text{OH})_{1.1}$;
 $\text{Ti}_a\text{Bi}_b(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{O})_z(\text{H}_2\text{O})_c$ 、例えば
 $\text{Ti}_3\text{Bi}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2\text{O}_9(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ 。

下の表 2 に、本発明の組成物中で共・酸化剤として機能し得る代表的な塩基性
 金属硝酸塩の例を列記する。

表 2

塩基性金属硝酸塩

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (ゲルハルトタイト) ; $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$;
 $\text{Cu}_x\text{Co}_{2-x}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、例えば $\text{CuCo}(\text{OH})_3\text{NO}_3$;
 $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$; $\text{Mn}(\text{OH})_2\text{NO}_3$;
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_n(\text{OH})_{3-n}$ 、例えば $\text{Fe}_4(\text{OH})_{11}\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_2\text{O}_2$; $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

場合により、その組成物の燃焼で生成するスラグの飛翔性を高め、濾取性を最

大にするために、かかる酸化剤の混合物を使用するのが望ましいこともある。

本発明の組成物は、燃焼速度改良剤のような推進薬および爆薬、スラグ生成剤 (slag formers)、離型剤および NO_x を有効に除去する添加剤も含まれる。代表的な燃焼速度調節剤は、 Fe_2O_3 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{H}_{12}$ 、 Bi_2MoO_6 および黒鉛炭素粉末もしくは繊維である。多数のスラグ生成剤が知られており、例えばクレー、タルク、酸化ケイ素、アルカリ土類金属酸化物、水酸化物、シュウ酸塩などが含まれ、その内炭酸マグネシウムおよび水酸化マグネシウムが代表的である。テトラゾール、アミノテトラゾール、トリアゾールおよび関連の含窒素複素環化合物のアルカリ金属塩および錯体を含む、ガス発生組成物の燃焼生成物から窒素酸化物を減らすか、除去するための多くの添加物および／または添加剤が知られており、その内カリウム・アミノテトラゾール、炭酸ソーダおよび炭酸カリウムが代表的である。また、この組成物は黒鉛、硫化モリブデン若しくは窒化ホウ素のような金型から該組成物の剥離を容易にする材料を含んでいてもよい。

本発明で用いられる代表的点火助剤／燃焼速度調節剤に含まれるのは、例えば Fe_2O_3 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2$ 、 Co_2O_3 、 CoFe_2O_4 、 CuMoO_4 、 Bi_2MoO_6 、 MnO_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ および NH_4NO_3 のような金属の酸化物、硝酸塩およびその他の化合物である。冷却剤に含まれるのは水酸化マグネシウム、シュウ酸第二銅、ホウ酸、水酸化アルミニウムおよびケイ素タングステン酸である。水酸化アルミニウムおよびケイ素タングステン酸のような冷却剤は、スラグ強化剤としても機能する。

上述の添加剤の多くは、ガス発生剤組成物中で、その化合物により、共・酸化剤または燃料としてのように、多重の機能を発揮することが認められるであろう。幾つかの化合物は、共・酸化剤、燃焼速度調節剤、冷却剤および／またはスラグ生成剤として機能する。

本発明の範囲内にある代表的ヘキサアンミン・コバルト(III)硝酸塩ガス発生組成物の各種の性質を、市販のアジ化ナトリウム・ガス発生組成物の性質と比較した。これらの性質は、市販のアジ化ナトリウム・ガス発生組成物と本発明の範

囲内にあるガス発生組成物の間で有意の差を示す。これらの差を下にまとめて示した。

性 質	本発明の範囲の 代表的化合物	代表的 アジ化ナトリウム
火炎温度	1850～2050 °K	1400～1500 °K
発生剤の ガス分率	0.65～0.85	0.4 ～0.45
発生剤中の 総炭素含有量	0 ～3.5 %	痕跡量
発生剤の燃焼 速度(1000 psi)	0.10～0.35 ips	1.1 ～1.3 ips
発生剤の表面積	2.0 ～3.5 cm ² /g	0.8 ～0.85cm ² /g
発生装置への 装填量	30～45g	75～90g

“発生剤のガス分率”という用語は、ガス発生剤の重量当たりに発生するガスの重量分率を意味する。代表的ヘキサアンミン・コバルト(III)硝酸塩ガス発生組成物は、より望ましいところの、1850°Kから1900°Kの火炎温度、0.70から0.75の範囲の発生剤のガス分率、1.5%から3.0%の発生剤中の総炭素含有量、0.2ips(インチ/秒)から0.35ipsの範囲の発生剤の燃焼速度[圧力1000psi(ポンド/インチ²)での値]、および2.5cm²/gから3.5cm²/gの範囲の発生剤の表面積を有する。

本発明のガス発生組成物は、常用の混成エアバッグ・インフレーター技術で利用するために、適合させるのが容易である。混成インフレーター技術は、少量の推進薬を燃焼することにより、貯蔵されている不活性ガス(アルゴンまたはヘリウム)を希望の温度に加熱することに基づいている。混成インフレーターは低い温度のガスを提供することができるので、火工インフレーターで燃焼ガスを冷却するために用いられる冷却フィルターを必要としない。ガス放出温度は、推進薬の重量に対する不活性ガスの重量の比を調節することにより、選択的に変えることができる。推進薬の重量に対するガスの重量の比が大きい程、ガス放出温度が低くなる。

混成ガス発生システムは、破裂性開口を有する圧力タンク、この圧力タンク内に入れた所定量の不活性ガス、熱い燃焼ガスを生成する手段および破裂性開口を

破裂させる手段を有するガス発生装置；およびガス発生組成物に点火する装置を含んでなる。このタンクは、ガス発生装置が点火されるとピストンで破られる破裂性開口を有している。このガス発生装置は、高温の燃焼ガスが不活性ガスと混ざって、それを加熱するように、構造が作られ、且つ圧力タンクに対する相対位置が決められている。適した不活性ガスは、とりわけアルゴンとヘリウムおよびその混合物を含んでいる。混合され、加熱されたガスは、開口を通して圧力タンクを出て、最後に混成インフレーターを出て、自動車のエアバッグなどの膨脹性バッグもしくはバルーンを展開させる。

本発明の望ましい態様では、燃焼生成物として約 1 8 0 0 ° K 以上の範囲の温度を有する燃焼生成物が生じ、その熱はより低温の不活性ガスに伝達されるので、この混成ガス発生システムの効率をさらに向上させる。

補助安全束縛用途用の混成ガス発生装置は、フロントムの混成エアバッグ・インフレーター技術、洗練された、車両乗員の安全システムに関するエアバッグ国際シンポジウム、(ワインブレンナー・ザール、ドイツ、1 9 9 2 年 1 1 月 2 - 3 日) [(Frantom), Hybrid Airbag Inflator Technology, Airbag Int'l Symposium on Sophisticated Car Occupant Safety Systems, (Weinbrenner-Saal, Germany, Nov. 2 - 3, 1 9 9 2)] に説明されている。

実施例

本発明をさらに下記の制限的でない実施例で記載する。特記しない限り、組成は重量 % で表す。

実施例 1

一定量 (1 3 2 . 4 g) の $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2$ (Hagel 等、" The Triamines of Cobalt(III). I. Geometrical Isomers of Trinitrotriammincobalt(III)," 9 J Inorganic Chemistry 1496 (June 1970) の教示にしたがって製造) を、酢酸メチル中に溶解した火工品等級 (pyrotechnic grade) の酢酸ビニル/ビニルアルコールポリマー樹脂 (VAAR として一般的に知られている) の 3 8 重量 % 溶液 7 g と共に 3 5 m l のメタノール中でスラリー化させた。溶媒を一部蒸発させた。ペースト様混合物を強制的に 2 0 メッシュの篩に通過させ、剛性コンシステンシーになる

まで乾燥させ、さらに、強制的に再度篩に通過させた。得られた顆粒状物を、次いで、減圧下、周囲温度で 12 時間乾燥させた。この乾燥材料を圧縮することにより 1/2 インチ直径のペレットを製造した。このペレットを 600 ~ 3,300 p s i g の種々の異なる圧力で燃焼させた。発生剤の燃焼速度は 1000 p s i g において 0.237 インチ/秒であり、試験した圧力範囲にわたって圧力指数が 0.85 であることが見いだされた。

実施例 2

100 g の $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 、およびナイロンの 12 重量%メタノール溶液 34 g を用いて実施例 1 の手順を繰り返した。10-メッシュの篩、そして 16 メッシュの篩を経、次いで風乾させることにより顆粒化を行った。この組成物の燃焼速度は 1000 p s i g において 0.290 インチ/秒であり、圧力指数が 0.74 であることが見いだされた。

実施例 3

実施例 1 に記載したと同様にして、400 g の $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ を、ニトロセルロースの 12 重量%アセトン溶液 219 g でスラリー化させた。ニトロセルロースは 12.6% の窒素を含有した。溶媒を部分的に蒸発させた。得られたペーストを強制的に 8-メッシュの篩に通過させ、次いで、24-メッシュの篩に通過させた。得られた顆粒を一夜風乾し、充分量のステアリン酸カルシウム離型剤とブレンドし、0.3 重量%の最終品を得た。得られた物質の一部を 1/2 インチ直径のペレットに圧縮し、1,000 p s i g において 0.275 インチ/秒の燃焼速度で、圧力係数が 0.79 を示すことが見いだされた。物質の残りを、回転式錠剤圧縮装置上で 1/8 インチ直径 \times 0.07 インチ厚さのペレットに圧縮した。ペレットの密度は 1.88 g / c c であると決定された。この組成物の理論火炎温度は 2,358 ° K であり、計算すると 0.72 のガスマスフラクションを与えた。

実施例 4

本実施例は、運転席のガス発生装置をシミュレートするのに使用される再使用可能なステンレス鋼製試験用取り付け具の製造を開示する。この試験用取り付け

具、すなわちシミュレーターは、点火室および燃焼室から構成された。点火室は中心に配置され、燃焼室へ、24個の0.10インチ直径の入り口が存在した。点火室は点火スキブが取り付けられていた。点火室壁は0.001インチ厚さのアルミニウム箔を内張り、それから-24/60メッシュ点火顆粒を加えた。外側の燃焼室壁は9個の出口を備えたリングから構成された。出口の直径はリングを変更することにより変動した。外側燃焼室リングの内径から、燃焼室は0.004インチアルミニウムシム、30メッシュステンレス鋼製スクリーンの一巻き、14メッシュステンレス鋼製スクリーンの四巻き、デフレクターリングおよびガス発生剤を設置した。このガス発生剤は18メッシュステンレス鋼スクリーンの「ドーナツ」を使用する燃焼室内で無傷性を保持した。追加のデフレクターリングを、外側燃焼室壁の外径の周りに配置された。燃焼室に圧力口を備えた。シミュレーターを60リットルタンクまたは自動車のエアバッグのいずれかに取り付けた。タンクには圧力口、温度口、ガス抜き口および排水口が取り付けられていた。自動車エアバッグは最大55リットルの容量であり、二つの1/2インチ直径のガス抜き口で構成された。エアバッグを含むシミュレート試験はバッグの圧力を測定するような形状であった。バッグの外部皮層表面温度を、膨張が起きている間、赤外線放射測定 (infrared radiometry)、サーモグラフィー (thermal imaging) およびサーモカップルにより監視した。

実施例 5

実施例3に記載したとおりに製造した、37.5gの1/8インチ直径のペレットを、実施例4に記載されている60リットル採取用タンク(30メッシュスクリーンの二巻きおよび18メッシュスクリーンの二巻きを含むスクリーンを備えた第二の室が追加的に組み合わせられている)中にガス抜きされるインフレーター試験装置中で燃焼させた。この燃焼により、2,000 p s i gの燃焼室圧力および60リットル採取用タンク中で39 p s i gの圧力を生じた。採取用タンク内のガスの温度は、20ミリ秒において最大670°Kに達した。60リットルタンク中に採取されたガスの分析は、窒素酸化物(NO_x)が500 p p m濃度

および一酸化炭素が 1.825 ppm 濃度であることを示した。メタノールでタンクを濯ぎ、この濯ぎ液を蒸発させることにより決定された総駆逐微粒子は 1.000 mg であることが分かった。

実施例 6

60 リットルのタンクを運転席の自動車用インフレーター抑制装置 (inflator restraint device) に典型的に使用される 55 リットルのガス抜きバッグに置き換えた以外は、実施例 4 の試験を繰り返した。バッグが完全に膨張して、1,900 p s i a の燃焼室圧力を得た。点火後およそ 60 ミリ秒で、ピーク時に内部圧力が 2 p s i g であることが観察された。バッグの表面温度は 83℃未満を維持したことが観察され、この温度は従来のアジド系インフレーターよりも改良されており、しかも、バッグの膨張性能は従来のシステムの代表的なものと全く同等である。

実施例 7

230 ミリリットルの濃一水酸化アルミニウムおよび 50 ミリリットルの水中に 116.3 g の銅 (I I) ニトレートヘミペンタハイドレートを溶解させることにより銅テトラアンミンのニトレート塩を調製した。一旦、得られた温混合物を 40℃に冷却したら、1 リットルのエタノールを攪拌しながら加え、テトラアンミンニトレート生成物を沈殿させた。濾過、エタノールで洗浄および風乾することにより暗紫青色の固体を採取した。元素分析によりこの生成物が $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ であることが確認された。圧縮した 1/2 インチ直径のペレットから決定されたこの物質の燃焼速度は 1,000 p s i g において 0.18 インチ/秒であった。

実施例 8

実施例 7 で調製したテトラアンミン銅ニトレート種々の補助的酸化剤と配合し、燃焼速度について試験した。すべての場合に、10 g の物質を約 10 ミリリットルのメタノールでスラリー化させ、乾燥させ、そして、1/2 インチ直径のペレットに圧縮した。燃焼速度は 1,000 p s i g で測定し、結果を次表に示す。

銅 テトラアンミン ニトレート	酸 化 剤	燃焼速度 (i p s)
88%	CuO (6%) Sr(NO ₃) ₂ (6%)	0.13
92%	Sr(NO ₃) ₂ (8%)	0.14
90%	NH ₄ NO ₃ (10%)	0.25
78%	Bi ₂ O ₃ (22%)	0.10
85%	SrO ₂ (15%)	0.18

実施例 9

一定量のヘキサアンミンコバルト (I I I) ニトレートを、ヘキサアンミンコバルト (I I I) クロライドの調製手順 (G. PassおよびH. Sutcliffe, Practical inorganic Chemistry, 2nd Ed., Chapman & Hull, New York, 1974に教示) の塩化アンモニウムを硝酸アンモニウムに置き換えることにより調製した。調製した物質は元素分析により $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ であることが決定された。この物質の試料を 1 / 2 インチ直径のペレットに圧縮し、2, 0 0 0 p s i g において 0 . 2 6 インチ / 秒の燃焼速度が測定された。

実施例 10

実施例 9 で調製した物質を使用して、燃料としてヘキサアンミンコバルト (I I I) ニトレートおよび酸化剤としてセリックアンモニウムニトレートを含む、三ロットのガス発生剤を調製した。これらのロットは、プロセスの態様および添加剤の有無において異なる。燃焼速度は、1 / 2 インチ直径燃焼速度ペレットから決定された。以下に結果の概要を示す。

配 合	処 理	燃 焼 速 度
12% (NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆] 88% [Co(NH ₃) ₆](NO ₃) ₃	乾式混合	1690psi で 0.19 ips
12% (NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆] 88% [Co(NH ₃) ₆](NO ₃) ₃	35%MeOH で 混 合	1690psi で 0.20 ips
18% (NH ₄) ₂ [Ce(NO ₃) ₆] 81% [Co(NH ₃) ₆](NO ₃) ₃ 1% カーボンブラック	10%H ₂ O で 混 合	1690psi で 0.20 ips

実施例 11

実施例 9 で調製された物質を使用して、種々の補助酸化剤を利用して発生剤組成物の数種の 10 g 混合物を調製した。すべての場合に、適当量のヘキサアンミンコバルト (I I I) ニトレートおよび共酸化剤 (単独または複数種) をおよそ 10 ミリリットルのメタノール中にブレンドし、乾燥させ、1 / 2 インチ直径のペレットに圧縮した。各ペレットの燃焼速度を 1, 000 p s i g において試験し、その結果を次の表に示す。

ヘキサアンミンコバルト (I I I) ニトレート	共酸化剤	燃焼速度 1,000 psig @
60%	CuO (40%)	0.15
70%	CuO (30%)	0.16
83%	CuO (10%) Sr(NO ₃) ₂ (7%)	0.13
88%	Sr(NO ₃) ₂ (12%)	0.14
70%	Bi ₂ O ₃ (30%)	0.10
83%	NH ₄ NO ₃ (17%)	0.15

実施例 12

ヘキサアンミンコバルト (I I I) ニトレート ("NACS") および種々の補助酸化剤の二成分組成物を 20 g バッチにブレンドした。これらの組成物を 200 ° F で 72 時間乾燥させ、1 / 2 インチ直径ペレットに圧縮した。1000 ~ 4000 p s i の異なる圧力で 1 / 2 インチペレットを燃焼させることにより燃焼速度を決定した。結果を次の表に示す。

組 成 物 重 量 比	X psi における R_b (ips)				温度 °K
	1000	2000	3000	4000	
HACN 100/0	0.19	0.28	0.43	0.45	1856
HACN/CuO 90/10	0.26	0.35	0.39	0.44	1861
HACN/Ce(NH ₄) ₂ (NO ₃) ₆ 88/12	0.16	0.22	0.30	0.38	-
HACN/Co ₂ O ₃ 90/10	0.10	0.21	0.26	0.34	1743
HACN/Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 90/10	0.13	0.22	0.35	0.41	1865
HACN/V ₂ O ₅ 85/15	0.12	0.16	0.21	0.30	1802
HACN/Fe ₂ O ₃ 75/25	0.12	0.12	0.17	0.23	1626
HACN/Co ₃ O ₄ 81.5/18.5	0.13	0.20	0.25	0.30	1768
HACN/MnO ₂ 80/20	0.11	0.17	0.22	0.30	-
HACN/Fe(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O 90/10	0.14	0.22	0.31	0.48	-
HACN/Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 90/10	0.10	0.18	0.26	0.32	1845
HACN/Mg(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O 90/10	0.16	0.24	0.32	0.39	2087

実施例 13

実験室規模においてガス発生剤の小さな平行六面体 (parallelepipeds: "pps") を調製するための処理方法を考案した。この pps を形成し、切断するために必要な装置には切断用テーブル、ローラーおよび切断具等がある。切断用テーブルは、長さ方向の辺に沿ってテープ状に貼った 0.5 インチ幅の紙製スパーサーを有する 9 インチ × 18 インチ金属シートから構成された。このスパーサーの累積高さは 0.043 インチであった。ローラーは、長さ 1 フィート、直径 2 インチのテフロン製筒から構成された。切断具は、シャフト、切断用刃およびスパーサーから構成された。シャフトは、1/4 インチボルトに一連の 17 個の、3/4 インチの直径、0.005 インチ厚さのステンレス鋼製のワッシャーを切断用刃として配置したものであった。各切断用刃の間に、4 個の 2/3 インチ直径、0

、 0 2 0 インチ厚さの黄銅製スパーサーワッシャーを配置し、一連のワッシャーをナットにより固定した。円形の切断用刃間の繰返し距離は 0 . 0 8 5 インチであった。

水溶性バインダーを含有するガス発生剤組成物を乾式混合し、次いで、5 0 ~ 7 0 g のバッチを、混合されたとき、物質がドウのようなコンシステンシーを有するのに足る充分な水と 5 分間 Spex ミキサー / ミルで混合した。

ベロスタットプラスチック (velostat plastic) のシートを切断用テーブルにテーブル状に貼り、水と混合した発生剤のドウ球状物をプラスチック上に手で平らにした。ポリエチレンプラスチックのシートを発生剤ミックス上に置いた。ローラーを切断用テーブル上のスパーサーに対して平行に配置し、ドウを約 5 インチの幅に平らにした。次いで、ローラーを 9 0 度回転させ、スパーサーの上に配置し、ドウを切断用テーブルスパーサーが許容できる最大の薄さまで平らにした。ポリエチレンプラスチックを発生剤から注意して剥がし、切断器具を使用して縦、横両方向にドウを切断した。

発生剤のロール掛けおよび切断に用いたベロメスタットプラスチックシートを切断用テーブルからはずし、1 3 5 ° F の対流式オープン中に 4 インチ直径の円筒上に長手方向に配置した。約 1 0 分後、シートをオープンから取り出し、1 / 2 インチ直径の棒上に、プラスチックシートの両端が棒に対して鋭角を形成するよ

うに配置した。プラスチックを棒上を、平行六面体 (p p s) 間の切目を拡げるように前後に動かした。シートを 1 3 5 ° F 対流式オープン中で前記の 4 インチ直径筒上に横幅方向に配置し、さらに 5 分間乾燥させた。前と同様前記の 1 / 2 インチ直径の棒上で p p s 間の切面を拡げた。この時点では、プラスチックから p p s を離すのは極めて容易であった。p p s を 1 バイント計量カップ中または 1 2 メッシュの篩のスクリーン上で穏やかに擦ることによりさらに互いに分離した。この方法により、p p s は大半がシングレットに、そして残りがダブレットに分離した。レーザー刃を使用してダブレットをシングレットに分割した。次いで、p p s を 1 6 5 ~ 2 2 5 ° F の対流式オープン中に置き、それらを完全に乾

燥させた。このようにして形成した p p s の破壊強度（各辺における）は、典型的には、回転式圧縮装置で形成した曲率半径 1 / 4 インチの凸面を有し、最大高さ 0 . 0 7 0 インチの 1 / 8 インチ直径のペレットと同じぐらいの強度かまたはそれよりも大きい。これは、後者の方のかさが 3 倍大きいことを考えると注目すべきことである。

実施例 1 4

ヘキサアンミンコバルト（I I I）ニトレート（ $[(NH_3)_6Co](NO_3)_3$ ）粉末（78 . 0 7 %、39 . 0 4 g）、硝酸アンモニウム顆粒（19 . 9 3 %、9 . 9 6 g）および粉碎ポリアクリルアミド（MW 1 5 0 0 万）（2 . 0 0 %、1 . 0 0 g）を利用してガス発生剤組成物を調製した。これらの成分を 1 分間 Spex ミキサー／ミル中で乾燥ブレンドした。脱イオン水（配合物の乾燥重量 6 g の 1 2 %）を、Spex ミキサー／ミル上でさらに 5 分間ブレンドした混合物に加えた。これにより、実施例 1 3 と同様にして平行六面体に処理したドウ様コンシステンシーを有する物質を得た。発生剤の追加の 3 バッチを同様に混合して処理をした。4 バッチからの p p s をブレンドした。p p s の寸法は、0 . 0 5 2 インチ × 0 . 0 7 2 インチ × 0 . 0 8 4 インチであった。各寸法の標準偏差は 0 . 0 1 0 インチ程度であった。p p s の平均重量は 6 . 6 2 m g であった。嵩密度、寸法測定により決定した密度および溶媒置換により測定した密度は、各々、0 . 8 6 g / c c、1 . 2 8 g / c c および 1 . 5 9 g / c c であると決定された。圧潰強度

が 1 . 7 k g であると測定され（最短端部）、標準偏差は 0 . 7 k g であった。いくつかの p p s は 1 / 2 インチ直径のペレットに圧縮され、約 3 g であった。これらのペレットから、燃焼速度が 1 0 0 0 p s i において 0 . 1 3 i p s であることが決定され、圧力指数が 0 . 7 8 であった。

実施例 1 5

実施例 4 に従って、シミュレーターを構成した。Mg/Sr(NO₃)₂/ナイロン点火剤の化学量論的ブレンド 2 g を点火室に入れた。外側燃焼室の壁を出る口の直径は 3 / 1 6 インチであった。平行六面体の形態の実施例 1 4 に記載した 3 0 g の発生剤を燃焼室中に固定した。実施例 4 に記載した 6 0 リットルタンクにシミュレ

ーターを取り付けた。点火後、燃焼室は17ミリ秒内に2300 p s i aの最大圧力に達し、60リットルタンクは34 p s i aの最大圧力に達し、そしてタンクの最大温度は640° Kであった。NO_x、COおよびNH₃レベルは、各々20、380および170 p p mであり、1600 m gの微粒子がタンクから採取された。

実施例 16

実施例15におけると正確に同じ点火剤ならびに発生剤の種類および添加量を用いてシミュレートを構成した。さらに、外側燃焼室出口の直径は同一であった。実施例4に記載した種類の自動車用安全バッグにシミュレーターを取り付けた。点火後、燃焼室は15ミリ秒内に2000 p s i aの最大圧力に達した。膨張したエアバッグの最大圧力は0.9 p s i aであった。この圧力は点火後18ミリ秒内に達した。バッグ表面の最大温度は67℃であった。

実施例 17

ヘキサアンミンコバルト(III)ニトレート粉末(76.29%、76.29 g)、硝酸アンモニウム顆粒(15.71%、15.71 g、Dynamit Nobel、顆粒寸法:<350ミクロン)、熱的冶金処理により(pyrometallurgically)形成された酸化銅(II)粉末(5.00%、5.00 g)およびグアーゴム

(3.00%、3.00 g)を利用してガス発生剤組成物を調製した。これらの成分を1分間Spexミキサー/ミル中で乾燥ブレンドした。脱イオン水(配合物の乾燥重量9 gの18%)を、Spexミキサー/ミルでさらに5分間ブレンドした。これにより、実施例13と同様に平行六面体(p p s.)に処理したドウ様コンシステンシーを有する物質を得た。50 gの乾燥ブレンドした他の発生剤について同じ処理を繰り返し、p p sの2バッチを一緒にブレンドした。ブレンドしたp p sの平均寸法は、0.070インチ×0.081インチ×0.088インチであった。各寸法の標準偏差は0.010インチ程度であった。p p sの平均重量は9.60 m gであった。嵩密度、寸法測定により決定した密度および溶媒置換により測定した密度は、各々、0.96 g / c c、1.17 g / c cおよび1.73 g / c cであると決定された。圧潰強度が5.0 k gであると測定され(

最短端部)、標準偏差は2.5 kgであった。いくつかのppsを1/2インチ直径のペレットに圧縮し、それは約3 gであった。これらのペレットから、燃焼速度が1000 psiにおいて0.20 ipsであることが決定され、圧力指数が0.67であった。

実施例 18

実施例4に従ってシミュレーターを作成した。化学量論比のMg/Sr(NO₃):/ナイロンブレンド1グラムと僅かに過剰酸化された(over-oxidized)B/KNO₃点火剤のか粒2グラムとをブレンドし、点火剤チャンバーに入れた。外側燃焼チャンバー壁を出る出口の直径は0.166インチであった。実施例17に記載した、平行六面体形状の発生剤30グラムを燃焼チャンバー内に固定した。上記シミュレーターを実施例4に記載した60Lのタンクに取り付けた。点火後に、燃焼チャンバーは8ミリセカンドで2540 psiaと言う最大圧力に達し、また60Lタンクは36 psiaと言う最大圧力に達し、そして最高タンク温度は600°Kであった。NO_x、CO及びNH₃のレベルはそれぞれ50、480及び800 ppmであり、そのタンクから採集された微粒子は240 mgであった。

実施例 19

実施例18のものと正確に同じタイプの点火剤及び発生剤と装填重量を用いてシミュレーターを作成した。更に、外側燃焼チャンバー出口の直径も同一であった。このシミュレーターを実施例4に記載したタイプの自動車用安全バッグに取り付けた。点火後に、燃焼チャンバーは9ミリセカンドで2700 psiaと言う最大圧力に達した。膨張したエアバッグの最大圧力は2.3 psigであった。この圧力は点火30ミリセカンド後に達せられた。最高バッグ表面温度は73℃であった。

実施例 20

ヘキサアンミンコバルト(III)・ニトレート粉末(69.50%、347.5 g)、銅(II)トリヒドロキシ・ニトレート[Cu₂(OH)₂NO₃]粉末(21.5%、107.5 g)、10ミクロンのRDX(5.00%、25 g)、

2 6 ミクロンの硝酸カリウム (1 . 0 0 % , 5 g) 及びガーガム (3 . 0 0 % , 3 . 0 0 g) を用いてガス発生組成物を調製した。それらの成分は 6 0 メッシュの篩の助けを借りてドライブレンドされた。この混合物 6 5 g に脱イオン水 (調合物の乾燥重量に対して 2 3 % , 1 5 g) を加え、この混合物をスペックス (s p e x) ミキサー／ミルで更に 5 分間ブレンドした。この結果、ドウに似た稠度を有する

材料が得られ、これを実施例 1 3 におけるようにして平行六面体 (p p s) に加工した。この同じ方法をドライブレンドされた発生剤の更に 2 バッチ (1 バッチ 6 5 g) について繰り返し、得られた p p s の 3 バッチを一緒にブレンドした。その p p s の平均寸法は 0 . 0 5 7 × 0 . 0 7 8 × 0 . 0 8 4 インチであった。各寸法の標準偏差は 0 . 0 1 0 インチのオーダーであった。この p p s の平均重量は 7 . 2 2 g であった。嵩密度、寸法測定により求めた密度及び溶媒置換法で求めた密度は、それぞれ 0 . 9 6 g / c c , 1 . 2 3 g / c c 及び 1 . 7 4 g / c c であることが確認された。粉碎強さは (最も狭い縁で) 3 . 6 k g と測定され、その標準偏差は 0 . 9 k g であった。この p p s の一部を直径 1 / 2 インチで、重さが約 3 グラムのペレットに加圧成形した。これらのペレットから燃焼速度を求めると、1 0 0 0 p s i において 0 . 2 7 i p s で、その圧力べき指数は 0 . 5 1 であった。

実施例 2 1

実施例 4 に従ってシミュレーターを作成した。化学量論比の M g / S r (N O ,) : / ナイロンブレンド 1 . 5 グラムと僅かに過剰酸化された B / K N O , 点火剤のか粒 1 . 5 グラムとをブレンドし、点火剤チャンバーに入れた。外側燃焼チャンバー壁を出る出口の直径は 0 . 1 7 7 インチであった。実施例 2 0 に記載した、平行六面体形状の発生剤 3 0 グラムを燃焼チャンバー内に固定した。上記シミュレーターを実施例 4 に記載した 6 0 L のタンクに取り付けた。点火後に、燃焼チャンバーは 1 4 ミリセカンドで 3 0 5 0 p s i a という最大圧力に達した。N O , 、C O 及び N H , のレベルはそれぞれ 2 5 、 8 0 0 及び 9 0 p p m であり、そのタンクから採集された微粒子は 8 9 0 m g であった。

実施例 2 2

ヘキサアンミンコバルト (III) ・ニトレート粉末 (78 . 00 % , 457 . 9 g) 、銅 (II) トリヒドロキシ ・ニトレート粉末 (19 . 00 % , 111 . 5 g) 及びガーガム (3 . 00 % , 17 . 61 g) を用いてガス発生組成物を調製した。それらの成分をドライブレンドし、次いで水 (調合物の乾燥重量に対して 32 . 5 % , 191 g) とベーカリーパーキンス ・パイントミキサー (Baker-Parkins pint mixer) 中で 30 分間混合した。得られた濡れたケーキの一部 (220 g)

に追加の銅 (II) トリヒドロキシ ・ニトレート 9 . 2 g 及び追加のガーガム 0 . 30 g 、並びにカーボンブラック [モナーク (Monarch) 1100] 0 . 80 g を加えた。この新しい調合物をベーカリーパーキンス ・ミキサーで 30 分間ブレンドした。この濡れたケーキをバレル直径 2 インチ、ダイ ・オリフィスの直径 3 / 32 インチ (0 . 09038 インチ) のラム押出機に入れた。押し出された材料を約 1 フィートの長さに切断し、周囲条件下で一晩乾燥させ、水が入っている密閉容器に入れてその材料を湿らせ、かくして軟化させ、約 0 . 1 インチの長さに切断し、そして 165 ° F で乾燥した。得られた押出円柱物の寸法は平均長さ 0 . 113 インチ、平均直径 0 . 091 インチであった。嵩密度、寸法測定により求めた密度及び溶媒置換法で求めた密度は、それぞれ 0 . 86 g / c c 、 1 . 30 g / c c 及び 1 . 61 g / c c であった。粉砕強さは円周方向及び軸方向でそれぞれ 2 . 1 k g 及び 4 . 1 k g と測定された。押し出された円柱物の一部を直径 1 / 2 インチで、重さが約 3 グラムのベレットに加圧成形した。これらのベレットから燃焼速度を求めると、1000 p s i において 0 . 22 i p s で、その圧力べき指数は 0 . 29 であった。

実施例 2 3

実施例 4 に従って 3 つのシミュレーターを作成した。化学量論比の $Mg / Sr (NO_3)_2$ ナイロンブレンド 1 . 5 グラムと僅かに過剰酸化された B / KNO_3 点火剤のか粒 1 . 5 グラムとをブレンドし、点火剤チャンバーに入れた。外側燃焼チャンバー壁を出る出口の直径は、それぞれ 0 . 177 インチ、0 . 166

インチ及び 0.152 インチであった。実施例 22 に記載した、押出円柱物の形の発生剤 30 グラムを燃焼チャンバーの各々の中に固定した。上記シミュレーターを連続して実施例 4 に記載した 60 L のタンクに取り付けた。点火後に、燃焼チャンバーはそれぞれ 1585、1665 及び 1900 p s i a という最大圧力に達した。タンクの最大圧力はそれぞれ 32、34 及び 35 p s i a であった。NO_x レベルはそれぞれ 85、180 及び 185 p p m であったが、これに対し CO レベルはそれぞれ 540、600 及び 600 p p m であった。NH₃ レベルは 2 p p m 未満であった。微粒子のレベルはそれぞれ 420、350 及び 360 m g であった。

実施例 24

ガス発生剤調合物に少量の炭素を添加すると、実施例 13 又は実施例 22 におけるようにして形成された平行六面体ペレット及び押出ペレットの粉碎強さが改良されることが見いだされた。次の表は、本発明の範囲内の代表的なガス発生剤組成物に対する炭素の添加による粉碎強さの向上をまとめて示すものである。百分率は全て重量パーセントとして表される。

表 3

炭素の添加による粉碎強さの向上

HACN、%	CTN、%	Guar、%	炭素、%	形態	強さ
65.00	30.00	5.00	0.00	EP	2.7kg
64.75	30.00	4.50	0.75	EP	5.7kg
78.00	19.00	3.00	1.00	pps	2.3kg
72.90	23.50	3.00	0.60	pps	5.8kg
78.00	19.00	3.00	0.00	EP	2.3kg
73.00	23.50	3.00	0.50	EP	4.1kg

H A C N = ヘキサアンミンコバルト (III) ・ ニトレート [(N H ₃) , C o] (N O ₃) ,] [チオコール社 (Thiokol)]

C T N = 銅 (II) トリヒドロキシ ・ ニトレート [C u : (O H) , N O ₃] (チオコール社)

G u a r = ガーガム [アルドリッチ社 (Aldrich)]

炭 素 = “ モナーチ 1 1 0 ” カーボンブラック [カボット社 (Cabot)]

E P = 押出ペレット (実施例 2 2 を参照)

p p s = 平行六面体 (実施例 1 3 を参照)

強 さ = p p s 又は押出ペレットのキログラムでの粉碎強さ

実施例 2 5

ヘキサアンミンコバルト (III) ・ ニトレート を直径が 1 / 2 インチで 4 グラムのペレットに加圧成形した。ペレットの半数を秤量し、95℃のオーブンに700時間入れて置いた。エージング後、それらペレットをもう一度秤量した。重量

減は観察されなかった。周囲温度に保持されたこのペレットの燃焼速度は1000 p s i において0.16 i p s で、その圧力べき指数は0.60であった。

実施例 2 6

ヘキサアンミンコバルト (III) ・ ニトレート 粉末 (7 6 . 0 0 % 、 2 7 3 . 6 g) 、 銅 (II) トリヒドロキシ・ニトレート 粉末 (1 6 . 0 0 % 、 5 7 . 6 g) 、 2 6 ミクロンの硝酸カリウム (5 . 0 0 % 、 1 8 . 0 0 g) 及びガーガム (3 . 0 0 % 、 1 0 . 8 g) を用いてガス発生組成物を調製した。この混合物 6 5 g に脱イオン水 (調合物の乾燥重量に対して 2 4 . 9 % 、 1 6 . 2 g) を加え、この混合物をスペックスマキサー／ミルで更に5分間ブレンドした。この結果、ドウに似た稠度を有する材料が得られ、これを実施例 1 3 におけるようにして平行六面体 (p p s) に加工した。この同じ方法をドライブレンドされた発生剤の他の 5 0 ~ 6 5 g のバッチについて繰り返し、そして得られた p p s の全バッチを一緒にブレンドした。その p p s の平均寸法は 0 . 0 6 5 × 0 . 0 7 4 × 0 . 0 8 2 インチであった。各寸法の標準偏差は 0 . 0 0 5 インチのオーダーであった。p p s の平均重量は 7 . 4 2 g であった。嵩密度、寸法測定により求めた密度及び溶媒置換法で求めた密度は、それぞれ 0 . 8 6 g / c c 、 1 . 1 5 g / c c 及び 1 . 6 8 g / c c であることが確認された。粉碎強さは (最も狭い縁で) 2 . 1 k g と測定され、その標準偏差は 0 . 3 k g であった。この p p s の一部

を直径 1 / 2 インチで、重さが約 3 グラムのペレット 10 個に加圧成形した。約 60 g の p p s と直径 1 / 2 インチである 5 個のペレットを 107 °C に保持されたオープンに入れた。この温度で 450 時間後に、それら p p s とペレットにそれぞれ 0.25 % と 0.41 % の重量減が観察された。それら p p s とペレットの残りを周囲条件下で貯蔵した。燃焼速度データーをこれら 2 組のペレットから得、これを表 4 にまとめて示す。

表 4

促進エージングの前と後での燃焼速度の比較

貯蔵条件	1000 p s i での燃焼速度	圧力 べき指数
24 ~ 48 時間 @ 周囲	0.15 i p s	0.72
450 時間 @ 107 °C	0.15 i p s	0.70

実施例 27

実施例 4 に従って 2 つのシミュレーターを作成した。各点火剤チャンバーに、化学量論比の Mg / Sr (NO₂) : / ナイロンブレンド 1.5 グラムと僅かに過剰酸化された B / KNO₃ 点火剤のか粒 1.5 グラムとのブレンド混合物を入れた。各シミュレーターの外側燃焼チャンバー壁を出る出口の直径はそれぞれ 0.177 インチであった。実施例 26 に記載した、周囲条件でエージングした平行六面体形の発生剤 30 グラムを一方のシミュレーターの燃焼チャンバーの中に固定し、これに対して 107 °C でエージングされた発生剤 p p s 30 グラムを他方の燃焼チャンバーに入れた。これらシミュレーターを実施例 4 に記載した 60 L のタンクに取り付けた。燃焼試験結果を以下の表 5 にまとめて示す。

表 5

エージングされた発生剤の燃焼試験結果

エージング 温度	燃焼圧力 (psia)	タンク圧力 (psia)	タンク温度 (°K)	NH ₃ レベル (ppm)	COレベル (ppm)	NO _x レベル (ppm)	微粒子レベル (mg)
周囲条件	2171	31.9	628	350	500	80	520
107°C	2080	31.6	629	160	500	100	480

実施例 28

2 C o (N H₃)₂ (N O₂)₂ と C o (N H₃)₂ (N O₂) : C o (N H₃)₂ (N O₂)₂ との混合物を調製し、約 0 . 5 0 4 インチの直径を有するペレットに加圧成形した。上記の錯体は前記ハーゲル等の文献の教示範囲内で製造されたものであった。このペレットを試験ポンベに入れ、これを窒素ガスにより 1 . 0 0 0 p s i まで加圧した。

上記ペレットを電熱線で点火させ、燃焼速度を測定すると、0 . 3 8 インチ／秒であることが観察された。理論計算は火炎温度が 1 8 0 5 ° C であることを示した。理論計算から、主反応生成物は固体の C o O とガス状反応生成物であると予測された。主ガス状反応生成物は次のとおりであると予測された：

生成物	容量%
H ₂ O	5 7 . 9
N ₂	3 8 . 6
O ₂	3 . 1

実施例 29

実施例 1 の教示に従ってある一定量の C o (N H₃)₂ (N O₂)₂ を製造し、示差走査測熱法を用いて試験した。この錯体は 2 0 0 ° C において激しく発熱することが観察された。

実施例 30

C o (N H₃)₂ (N O₂)₂ について理論計算を行った。それらの計算は火炎温度が約 2 . 0 0 0 ° K であり、ガス発生量は、発生組成物の等容量基準で、常用のアジ化ナトリウム系ガス発生組成物の約 1 . 7 7 倍である（“性能比”）ことを示

した。一連のガス発生組成物についても理論計算を行った。その組成と理論的性能データーを以下の表 6 に示す。

表 6

ガス発生剤	比率	温度 (°C)	性能比
$\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$	-	1805	1.74
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	-	1381	1.81
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]/\text{B}$	99/1	1634	1.72
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$	-	1585	2.19
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$	-	1637	2.00
$(\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)_3)(\text{NO}_3)_2/\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$	87/13	2345	1.69
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3/\text{CaH}_2$	86/14	2577	1.29
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2$	-	1659	2.06

性能比は単位容量のアジド系ガス発生剤に対する標準化された関係である。代表的なアジ化ナトリウム系ガス発生剤 (NaN_3 : 68 重量% ; MoS_3 : 30 重量% ; S : 2 重量%) の理論ガス発生量は、 NaN_3 発生剤 1 cc につきガス約 0.85 g である。

実施例 3 1

表 6 に示した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)](\text{ClO}_4)_3$ と CaH_2 との反応について理論計算を行って、混成ガス発生装置 (hybrid gas generator) でのその使用について評価した。この調合物をその重量に対して 6.80 倍の存在下、アルゴンガス中で燃焼させると、火炎温度は、100% の効率的な熱伝達であると仮定して、2577°C から 1085°C に低下する。産生ガスは、アルゴン 86.8 容量%、塩化水素 1600 容量 ppm、水 10.2 容量% 及び窒素 2.9 容量% より成る。スラグの総重量は 6.1 質量% (% by mass) であるだろう。

実施例 3 2

NH_3 に加えて 1 種の普通のリガンドを含むペンタアンミンコバルト (III) ・ニトレート錯体を合成した。アクオペンタアンミンコバルト (III) ・ニトレート

ト (aquopentaamminecobalt(III)nitrate) とペンタアンミンカーボナトコバルト (III) ・ニト্রেートを Inorg. Syn.、第 4 巻、第 171 頁 (1973 年) に従って合成した。ペンタアンミンヒドロキソコバルト (III) ・ニト্রেートを、

H. J. S. キングの J. Chem. Soc.、第 2105 頁 (1925 年) 及び O. シュミッツ (O. Schmitz) 等の Zeit. Anorg. Chem.、第 300 巻、第 186 頁 (1959 年) に従って合成した。上記のペンタアンミンコバルト (III) ・ニトレート錯体を用いて 3 ロットのガス発生剤を調製した。全てのケースでバインダーとしてガーガムを加えた。必要とされた場合は、銅 (II) トリヒドロキシ・ニトレート $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3]$ を共酸化剤として加えた。燃焼速度を直径 1/2 インチの燃焼速度測定用ベレットから求めた。結果を以下の表 7 にまとめて示す。

表 7

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}](\text{NO}_3)_y$ 含有調合物

調合物	添加 H_2O	燃焼速度
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 \cdot 97.0\%$ ガーガム・3%	27%	1000psi ϵ 0.16ips
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})](\text{NO}_3)_2 \cdot 68.8\%$ $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3] \cdot 28.2\%$ ガーガム・3.0%	55%	1000psi ϵ 0.14ips
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 48.5\%$ $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3] \cdot 48.5\%$ ガーガム・3.0%	24%	4150psi ϵ 0.06ips

要約

要約すると、本発明は、常用のアジド系ガス発生組成物の制限の一部を克服するガス発生材料を提供するものである。本発明の錯体は水蒸気、酸素及び窒素を含めて毒性のないガス状生成物を生成させる。この錯体のある種ものは、また、金属又は金属酸化物と窒素及び水蒸気とに効率的に分解することができる。最後に、反応温度と燃焼速度は許容範囲内である。

[国际调查报告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/12630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) : C06B 31/00; C06D 5/00; B60R 21/28

US CL : 149/46; 60/219; 280/741

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 149/46; 60/219; 280/741

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS text: amine, nitrate, nitrite.

CAS ONLINE: cobalt, amine, nitrite, peroxide.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 2,220,891 A (COOK et al.) 12 November 1940, col. 2, lines 1-30, col. 4, lines 1-51.	1-5, 9-12, 14-16, 22-24, 32, 35, 78 ----- 1-5, 9-20, 22-32, 78-80.
X	US, 4,907,509 A (LIEBERMAN) 13 March 1990, col. 1, lines 29-30.	1-2, 5, 9, 11-12, 14-15, 17, 22.
Y	US, 3,673,015 A (SOLLOTT et al.) 27 June 1972, col. 2, lines 40-65.	1-5, 9-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X

document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y

document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

A

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 OCTOBER 1997

Date of mailing of the international search report

26 FEB 1998

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

EDWARD A. MILLER

Telephone No. (703) 306-4163

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US96/12630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3,463,684 A (DEHN et al.) 26 August 1969, col. 2, lines 45-67.	1-5, 9-20
X	US 5,266,132 A (DANEN et al.) 30 November 1993, col. 5, lines 36-41.	1
X	US 4,185,008 A (CASPARI et al.) 22 January 1980, col. 7, line 64-col. 8, line 10.	1,2,4,9-11, 14-16, 32, 35.
Y, P	US 5,516,377 A (HIGHSMITH et al.) 14 May 1996, the Abstract, col. 3, line 15, col. 7, lines 63-65.	1.
Y	US 5,160,386 A (LUND et al.) 03 November 1992, the Abstract.	1-5, 9-20, 22-36.
X	BAILAR, et al., Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3, pp. 60-61, 170, 1249-1250, 1266-1269 and 1366-1367 (1973).	1-5, 9-17
---		-----
Y		1-5, 9-20.
Y	ANTHAFALE et al., Chem. Abs., 111:121746 (1988), the abstract.	1-5, 9-20
---		-----
Y		1-5,9-20
X	NOMIYA et al., CHEM. ABS., 107:189450 (1987), the abstract.	1-5, 9-20
---		-----
Y		1-5, 9-20
X	SHIBATA, CHEM ABS., 104:121865. (1985), the abstract.	1-5, 9-20
---		-----
Y		1-5, 9-20
X	MISKOWSKI et al., CHEM ABS., 100:59011 (1984), the abstract.	1-5, 9-20
---		-----
Y		1-5, 9-20
X	MROZINSKI, CHEM. ABS., 80:127685 (1973), the abstract.	1-5, 9-20
---		-----
Y		1-5, 9-20
X	FRONCZEK et al., CHEM. ABS., 80:88249, (1974), the abstract.	1-5, 9-20
---		-----
Y		1-5, 9-20
X	MARSH et al., CHEM ABS., 68:82052, (1968), the abstract.	1-5, 9-20
---		-----
Y		1-5, 9-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/12630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	KAPANADZE et al., CHEM ABS., 111:89270 (1989), the abstract.	1-5, 9-20 ----- 1-5, 9-20
X --- Y	JACKSON, CHEM ABS., 109:177477 (1988), the abstract.	1-5, 9-20 ----- 1-5, 9-20
X --- Y	DO NGOC HUE et al., CHEM ABS., 108:157228 (1988), the abstract.	1-5, 9-20 ----- 1-5, 9-20
X --- Y	BHATTA et al., CHEM ABS., 98:63,203 (1982), the abstract.	1-5, 9-20 ----- 1-5, 9-20
X --- Y	KING, CHEM ABS., 75:158971 (1972), the abstract.	1-5, 9-20 ----- 1-5, 9-20
X --- Y	BECK et al., CHEM ABS., 72:128235 (1970), the abstract.	1-5, 9-20 ----- 1-5, 9-20
X --- Y	ABLOV et al., CHEM ABS., 72:85795 (1969), the abstract.	1-5, 9-20 ----- 1-5, 9-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/12630

BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING

This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

- Group I. Claims 1-5 and 9-39, drawn to compositions with metal ammine compounds.
- Group II. Claims 1-2, 6-36, 38 and 39, drawn to compositions with metal hydrazine compounds.
- Group III. Claims 40-45 and 49-77, drawn to a method of inflating an air bag using ammine complex containing compositions.
- Group IV. Claims 40-42, 46-74, 76 and 77, drawn to a method of inflating an air bag using hydrazine complex containing compositions.
- Group V. Claims 78-82, drawn to a gas generating device with ammine complex compositions.
- Group VI. Claims 78-82, drawn to a gas generating device with hydrazine complex compositions.

The inventions listed as Groups I-VI do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: The mere aspect of being a complex is a common feature, but it is not a feature which can be relied upon since it is not a "patentable" feature; it does not establish novelty and unobviousness across the groups.

This application contains claims directed to more than one species of the generic invention. These species are deemed to lack Unity of Invention because they are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for more than one species to be searched, the appropriate additional search fees must be paid. The species are as follows:

- Species A, as to ammine complexes, is found in Groups I, III and V above.
- Species B, as to hydrazine complexes, is found in claims II, IV and VI above.

The species listed above do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, the species lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: The species lack a patentable corresponding technical feature, in that there is no novelty or inventive concept as to the compositions per se, and they are clearly different species. A reference that demonstrated lack of novelty as to an ammine species, e.g., would not per se establish a lack of inventive concept as to hydrazine complexes, which are regarded as an entirely separate area of technology or invention.

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN

(72) 発明者 ブラウ, リード・ジェイ
アメリカ合衆国ユタ州84333, リッチモンド,
イースト・メイン 75, ビーオーボックス 476

(72) 発明者 ルンド, ゲイリー・ケイ
アメリカ合衆国アイダホ州83252, マラド,
サウス・チェリー・クリーク・ロード
627